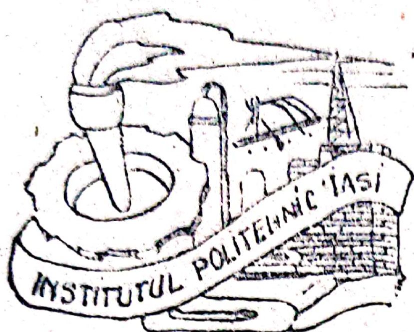
INSTITUTUL POLITEHNIC IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
Secția Chimie



Conf. dr. A. Popa   Conf. dr. ing. E. Corlățeanu

TEHNOLOGIE CHIMICĂ GENERALĂ

Fascicola I

Prelucrarea chimică a cărbunilor, țițeiului și gazului metan

UZ INTERN
IAȘI
— 1976 —

Scanned with OKEN Scanner

INSTITUTUL POLITEHNIC IASI
Facultatea de chimie şi inginerie chimică
Secţia Chimie

Conf.dr.A.Popa

Conf.dr.ing.E.Corlăţeanu

TEHNOLOGIE CHIMICA GENERALA

Fascicola I

Prelucrarea chimică a cărbunilor, ţiţeiului şi gazului metan.

Scanned with OKEN Scanner

Prefață

Prezenta lucrare constituie prima fascicolă din partea a doua a cursului de Tehnologie chimică generală predat studenților secției de fizică-chimie, anul IV, Facultatea de fizică de la Universitatea "Al.I.Cuza" Iași, curs de zi și fără frecvență.

La alegerea materialului care alcătuiește această fascicolă, autorii au ținut seama de ponderea pe care o au în prezent cele trei materii prime: cărbunii, țițeiul și gazele naturale în dezvoltarea industriei chimice și petrochimice în țara noastră.

In elaborarea cursului s-au urmărit să se prezinte tehnologiile actuale aplicate la chimizarea celor trei materii prime precum și realizările din țara noastră în acest domeniu.

Cursul poate fi folosit și de studenții de la secția chimie, Facultatea de chimie și inginerie chimică și de cei de la secția Economia industriei de la Facultatea de Stiințe economice.

Sperăm totodată, că lucrarea va fi de un real folos și cadrelor didactice care predau chimia în învățămîntul liceal , în cadrul cursurilor de pregătire post-universitare.

Toate observațiile și sugestiile vor fi primite de către autori cu toată recunoștința.

Autorii

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL I

PRELUCRAREA CHIMICA A CARBUNILOR NATURALI

I.1. Generalităţi.

Cărbunii naturali au fost cunoscuţi de foarte multă vreme. Se pare că, pentru prima oară ei au fost folosiţi drept combustibili de către chinezi, cu circa 3000 ani în urmă. Prin secolul al X - XIII-lea se sapă primele galerii mici, iar în secolul al XVI - XVII-lea exploatarea cărbunilor din adîncime se generalizează, aceştia fiind folosiţi, în secolele următoare, fie ca sursă energetică, fie ca materie primă industrială, contribuind astfel la dezvoltarea industriei metalurgice şi a chimiei organice de sinteză (carbochimie). Insă, odată cu dezvoltarea vertiginoasă a exploatării şi prelucrării ţiţeiului, ponderea produselor chimice obţinute prin prelucrarea cărbunilor a devenit minoră şi mai ales necompetitivă cu produsele din hidrocarburi petroliere, fapt care a condus la dezvoltarea petrochimiei şi la o oarecare stagnare a dezvoltării industriilor bazate pe chimizarea cărbunilor. Trei cauze au readus însă, în actualitate, folosirea cărbunilor ca materie primă pentru industria chimică şi anume :

a) Rezervele mondiale de cărbuni sînt apreciate la circa 7.000 miliarde tone, ceea ce asigură o producţie, la nivel anual, pentru patru secole; în timp ce rezervele de ţiţei şi gaze sînt apreciate a satisface necesităţile societăţii pentru cel mult 30 - 40 ani, chiar dacă gradul de recuperare a ţiţeiului din zăcăminte va creşte pînă la 40 - 50 %.

b) Consumul de hidrocarburi depăşind în anul 1973 posibilităţile de producţie a dus inevitabil la criza energetică, cu implicaţii grave şi în industria chimică şi petrochimică (pe plan mondial, preţul hidrocarburilor din ţiţei s-a mărit de 3 - 5 ori).

c) Progresul tehnic realizat în metodele de prelucrare a cărbunilor (gazeificare, metanizare, hidrogenare), precum şi unele îmbunătăţiri în sistemul de transport prin conducte a

suspensiilor de cărbuni în apă.

La noi în țară exploatarea cărbunilor se începe în secolul al XVIII-lea, în Banat la Anina și mai tîrziu în Valea Jiului, rezervele cunoscute cifrîndu-se la 3 miliarde tone. Producția de cărbune, din țara noastră (tab. I.1) reflectă ritmul important de dezvoltare al industriei carbonifere, care alături de celelalte ramuri ale economiei naționale, a contribuit la dezvoltarea bazei tehnico-materiale în R.S.România.

Tab. I.1 Producția de cărbuni naturali în R. S. România .

Anul	Cărbune extras mii tone	Anul	Cărbune extras mii tone
1921	1.804	1965	12.095
1938	2.826	1970	22.835
1950	3.893	1971	22.951
1955	6.104	1972	25.271
1960	8.163	1980 prevederi	52.000-54.000

Pe de altă parte, repartiția producției de cărbune pe categorii de consumatori a suferit schimbări importante în țara noastră, în sensul unei valorificări mai raționale (tab. I.2).

Tab. I.2 Consumul de cărbuni în R.S.România (în %).

Ramura consumatoare \ Anul	1938	1973
Industrie	22	63
Transporturi	75	27
Consum casnic	3	10

Astfel, ponderea consumului de cărbune pentru industrie a crescut de 3 ori, față de 1938; în aceeași măsură a crescut și consumul casnic de cărbune ceea ce a dus la eliberarea unor cantități importante de lemn pentru valorificări superioare.

I.1.1. Compoziția și proprietățile cărbunilor naturali.

Substanțele care alcătuiesc cărbunele se pot clasifica după caracteristicile lor în : substanțe organice, substanțe minerale și apă.

Substanța organică a cărbunilor, respectiv complexul de substanțe humice și bituminoase, reprezintă partea cea mai im-

Scanned with OKEN Scanner

portantă a acestora, deoarece ea este aceea care determină proprietățile de industrializare chimică, precum și valoarea energetică.

Substanța organică reprezintă 60 - 90 % din cărbunele uscat; cînd procentul se află sub 60 %, cărbunele poartă denumirea de "mixt" sau "șist cărbunos". Trebuie să se facă diferență între substanța organică și masa combustibilă a cărbunilor, deoarece în masa combustibilă este inclus și o parte din sulful anorganic, cel care se găsește sub formă de pirită (v. partea I, pag. 456).

O caracteristică importantă a substanței organice, respectiv a cărbunilor, este procentul de materii volatile, care reprezintă produsele aflate în stare gazoasă sau de vapori ce se degajă la pirogenarea cărbunelui. Conținutul de materii volatile scade cu cît cărbunele este mai vechi și deci de calitate mai bună. Reziduul solid rămas după eliminarea materiilor volatile reprezintă cocsul sau semicocsul, în care este inclusă și cenușa din cărbune.

Substanța minerală este formată din carbonați, silicați, fosfați, sulfați și sulfuri de fier, calciu, magneziu, aluminiu, potasiu sau sodiu. O parte din substanțele minerale (2-6 %), provin din substanțele vegetale care au dat naștere cărbunelui; ele sînt inseparabil legate de cărbuni, formînd prin arderea acestora cenușa. Cealaltă parte din substanțele minerale, aduse în cărbune de diferite fenomene geologice care au introdus în zăcămînt intercalații ulterioare de substanțe minerale, se pot separa prin operațiile obișnuite de îmbogățire : zețaj, flotație etc (v.partea I, pag.435).

Conținutul de apă din cărbuni depinde de structura acestora și de condițiile de zăcămînt: este mare la cărbunii inferiori (pînă la 90 %) și mic la cei superiori (maxim 10 %). Această apă poate fi întîlnită sub diferite forme :

- Umiditate liberă sau de îmbibație; se pierde ușor prin simpla depozitare în aer.
- Umiditate higroscopică, este cedată numai la uscarea cărbunilor la temperaturi peste 100°C.
- Apa de cristalizare a diferiților compuși minerali sau organici; se elimină numai în procesele de pirogenare sau de ardere a cărbunilor.

Scanned with OKEN Scanner

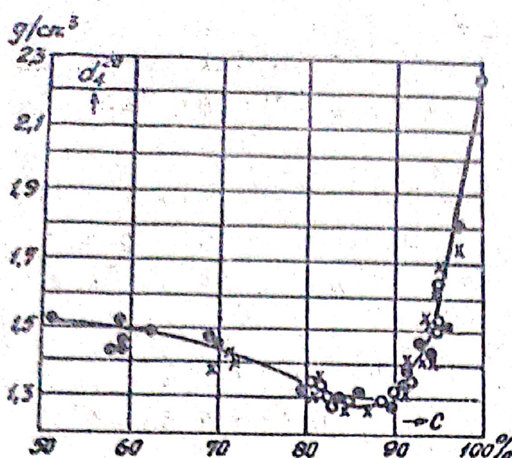


Fig. I.1 Variaţia greutăţii specifice a cărbunilor funcţie de gradul de incarbonizare

Greutatea specifică a cărbunilor (fig. I.1) scade de la 1,5 (pentru cărbuni cu 50 % C) la circa 1,3 (pentru cei cu 85% C), ca apoi să crească din nou pînă la 2,25 g./cm³ (pentru grafit,100 % C). Greutatea specifică a cărbunilor depinde şi de natura lor. Cărbunii humici au, în general, greutatea specifică mai mare de 1,2 g/cm³ pe cînd la cei sapropelici aceasta variază între 1,0 - 1,1 g/cm³ .

Rezistenţa granulometrică sau friabilitatea cărbunilor depinde de compoziţia lor petrografică şi de gradul de incarbonizare a acestora (după L.N.Bikov, maximum de friabilitate se întîlneşte la huilele cu circa 24 % substanţe volatile , respectiv la huilele de cocs).

Plasticitatea cărbunilor,însuşire care interesează operaţia de aglomerare şi brichetare; cărbunii tineri (turba şi cărbunele brun pămîntos) au însuşiri plastice şi deci pot fi aglomeraţi prin presare.Cu creşterea gradului de incarbonizare plasticitatea se micşorează, iar aglomerarea cărbunilor se realizează numai în prezenţa unui liant (brichetare).

Proprietatea de aglutinare, respectiv proprietatea de aglomerare a particulelor în timpul pirogenării cărbunilor; se exprimă fie prin indicele de umflare liberă (determinat conform STAS 398-52), fie prin indicele Roga (STAS 6281-60).

Proprietatea de cocsificare, exprimată prin indicele dilatometric Andibert-Arnu sau indicele de cocsificare Gray - King (STAS 6282-60).

Puterea calorică este una din proprietăţile cărbunilor cu cea mai mare importanţă din punct de vedere tehnic; depinde în mare măsură de natura şi compoziţia chimică a acestora (v. partea I-a, pag. 457).

I.1.2. Clasificarea cărbunilor.

Dat fiind multitudinea factorilor care au condiţionat geneza cărbunilor, aceştia se găsesc în natură în foarte multe varietăţi, fapt care îngreuiază considerabil o clasificare unitară a lor. S-au făcut clasificări după diferite criterii, dintre care cele mai uzuale sînt :

- după substanţa genetică;
- pe baza structurii petrografice;
- după stadiul de incarbonizare şi după proprietăţile de utilizare.

I.1.2.1. Clasificarea după substanţa genetică, împarte cărbunii în trei grupe principale :

a) Cărbuni humici sau normali care s-au format din material vegetal divers, în care predomină materialul lemnos.

b) Cărbuni sapropelici, formaţi din resturi de organisme acvatice inferioare, microspori şi polen, respectiv din mîluri vegetale.

c) Cărbuni Liptobiolitici, rezultaţi din incarbonizarea materialului răşinos.

I.1.2.2. Clasificarea pe baza structurii petrografice.

Din punct de vedere structural, cărbunii sînt substanţe amorfe constituite din următorii componenţi petrografici : vitrit, durit, clarit şi fazit.

Vitritul este un component cu aspect sticlos, mai mult sau mai puţin omogen, lucios, friabil, cu spărtura concoidală. El s-a format din partea lemnoasă a materialului vegetal din care provine. Proprietăţile vitritului determină cel mai mult proprietăţile caracteristice ale cărbunelui, de exemplu capacitatea de cocsificare, de brichetare, de autoaprindere etc.

Duritul are un aspect mat, este mai dur decît vitritul, are o structură compactă, neomogenă. Este alcătuit, în principal, din părţile secundare ale corpului plantelor (spori, polenuri, substanţe răşinoase etc) provenind în cea mai mare parte din mîlul coloidal al mlaştinilor în care s-au format cărbunii, în zone în care materialul vegetal a suferit o descompunere mai avansată. Are un conţinut mai mare în materii volatile şi cenuşă decît vitritul.

Claritul este o formă intermediară între vitrit şi durit, fiind mai puţin omogen şi mai puţin friabil decît vitritul.

Fuzitul are o structură celulară fibroasă, de culoare neagră-cenuşie, cu un luciu mătăsos caracteristic. Fiind extrem de friabil şi avînd un conţinut mare de cenuşă se comportă mai slab decît ceilalţi componenţi în diverse operaţii tehnologice.

I.1.2.3. Clasificarea după stadiul de incarbonizare şi după proprietăţile de utilizare.

După vîrsta chimică (respectiv stadiul de incarbonizare) cărbunii naturali se clasifică în : turbă, ligniţi, cărbune brun, huilă şi antracit (tab. I.3).

Turba este un cărbune relativ tînăr, la care procesul de incarbonizare a fost numai parţial realizat; conţine în mare măsură resturi de vegetale nedescompuse, acizi humici liberi, săruri ale acizilor humici şi puţin bitumen.

Din punct de vedere economic, turba este un cărbune inferior, fiind folosit drept combustibil local. Fiind excepţional de poroasă adsoarbe umezeala şi gazale, de aceea, se poate folosi drept îngrăşămînt agricol, iar în zootehnie ca aşternut pentru vite.

La noi în ţară se găsesc numeroase turbării în Delta Dunării şi pe versantul occidental al Carpaţilor pînă la Banat, de exemplu : Miercurea Ciuc (unde se exploatează), Careii Mari, Vatra Dornei, Şarul Dornei, Poiana Ştampei, Zvorîştea etc.

Ligniţii sînt cărbuni relativ noi, cu o structură humică mai pronunţată. Conţin acizi humici, puţină substanţă bituminoasă, urme de lignină şi celuloză; au cantităţi destul de mari de apă şi cenuşă.

La noi în ţară zăcăminte importante de ligniţi se găsesc la Filipeştii de Pădure (Ploieşti), Doiceşti, Stînga-Mărgineanca (Tîrgovişte), Schitu-Goleşti (Cîmpulung), Cuceşti (Argeş) , Cărbuneşti-Amoradia, Valea Motrului, Valea Jileţului, Balota-Ghelmeghioaie (Oltenia), Suplacul de Barcău (Crişana) etc. Cantitativ ligniţii reprezintă mai mult de jumătate din rezervele noastre de cărbune, şi în prezent, este exploatat în cantitatea cea mai mare (fig. I.2).

Cărbunele brun prezintă un stadiu mai avansat de incarbonizare făcînd trecerea de la ligniţi la huile. Din punct de vedere chimic este un amestec de acizi humici liberi sau săruri humice insolubile în alcali şi substanţe bituminoase . Nu mai conţine lignină sau celuloză. In funcţie de compoziţia chimică, puterea calorică şi aspect este clasificat în mai

Tab. I.3. Clasificarea și caracteristicele principale ale cărbunilor naturali, din R.S. România, conform STAS 6477-61.

Clasa		Grupa		Umiditatea higroscopică a cărbunelui uscat în aer, %	Umiditatea totală %	Materii volatile %	Qs Kcal/Kg	C, %	H, %	O_2 și N_2 %	Aspectul cărbunilor și caracteristici spectrale
Denumire	Simbol	Denumire	Simbol								
1. Turbă	T	–	–	30	30-90	65-75	4800-5600	56-62	5,5-6,6	31-43	Structură vegetală fibroasă pronunțată. Culoare galben deschis, pînă la brună-neagră.
2. Cărbune brun	B	2.1. Cărbune brun pămîntos	BP	20	20-65	55-75	5300-6500	60-68	5,3-6	26-35	Aspect pamîntos amorf sfărîmicios, fără structură vegetala. Culoare: brun-închis. Se poate bricheta fără liant.
		2.2. Cărbune brun lemnos (lignit)	BL	9-20	17-45	53-68	5600-6.600	62-72	5,2-5,9	22-33	Aspect lemnos. Culoare: galben-brună pînă la negru. Structura lemnoasă pronunțată. Exfoliere naturală.
		2.3. Cărbune brun mat	BM	8-15	10-20	45-55	6000-7000	67-74	5,0-5,7	20,3-28	Aspect mat pietros. Culoare: brună-neagră, eventuala urmă de structură lemnoasă.
		2.4. Cărbune brun cu luciu smolos	BS	5-10	6-15	45-53	6200-7500	69-78	5,0-5,7	20,3-28	Aspect smolos lucios. Culoare brună neagră. Structura compactă
3. Cărbune brun huilos	B/H	–	–	2-5	3-7	42-52	6400-7700	70-79	4,8-5,7	16-25	Culoare neagră. Fîșii alternative lucioase, mate.
4. Huilă	H	4.1. Huilă cu flacără lungă	HL	2-3	3-7	41-50	6800-7800	75-80	4,5-5,5	14,5-21	Culoare neagră. Fîșii alternative lucioase, mate.
		4.2. Huilă pentru gaz	HG	1-2,5	3-7	35-45	7000-8400	75-84	4,5-5,5	10,5-21	Culoare neagră. Stratificare puțin clară, lucios.
		4.3. Huilă grasă	HGr	1-2,5	2-5	25-38	7300-8700	78-88	4,5-5,5	6,5-18	Culoare neagră. Luciu puternic, de cele mai multe ori sfărîmicios și prăfos.
		4.4. Huilă pentru cocs	HC	1-2,5	2-5	19-32	7500-8800	81-90	4-5	6-15	Culoare neagră. Luciu puternic, de cele mai multe ori sfarîmicios și prăfos.
		4.5. Huilă slabă degresată	HS	2	5	10-19	7900-8900	86-92	3,5-4,8	3,2-11	Culoare neagră. Luciu puternic, de cele mai multe ori sfărîmicios și prăfos.
		4.6. Huilă antracitoasă	H/A	1,5	5,0	4-10	8200-8800	88-94	3,5-4,8	1,2-9	Culoare neagră. Luciu puternic, de cele mai multe ori sfarîmicios și prăfos.
5. Antracit	A	–	–	7	10	1-4	7800-8400	92-98	1-4	0,5-7	Culoare neagră. Luciu metalic, de obicei sfărîmicios.

Scanned with OKEN Scanner

multe subgrupe (tab. I.3). Zăcăminte mai importante se găsesc la Comănești (Bacău), Vulcan-Codlea (Brașov), Bazinul Almașului (Cluj) și Mehadia (Banat).

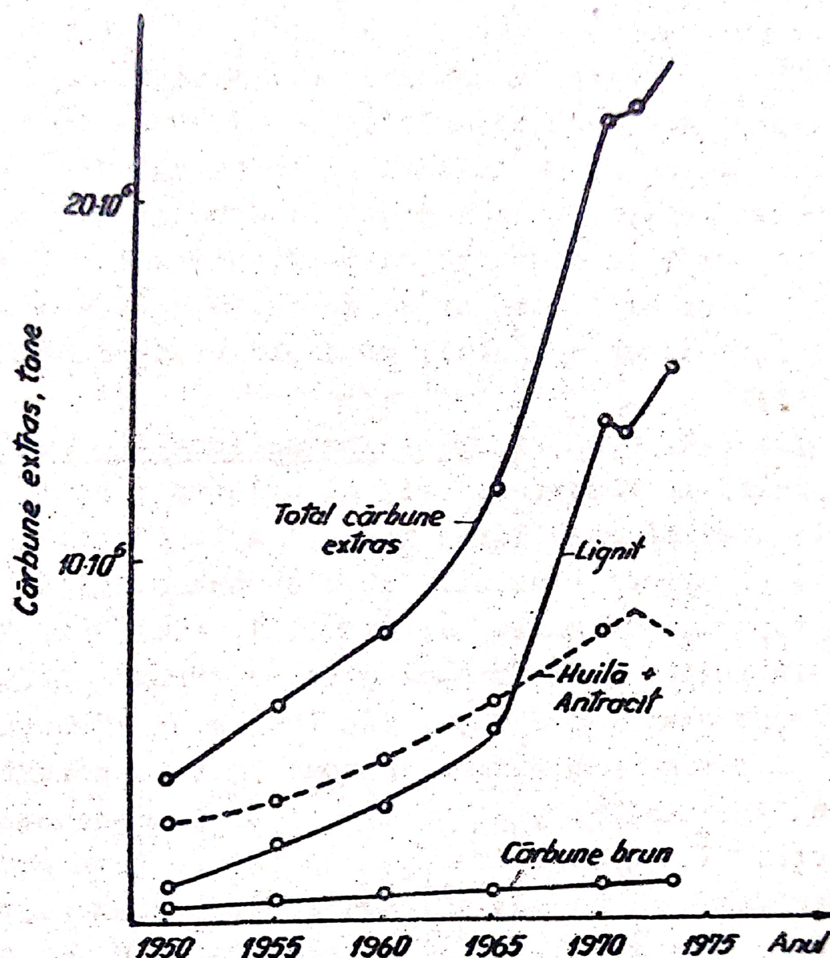


Fig. I.2 Producția de cărbuni naturali din R.S.România.

Huilele formează o clasă de cărbuni naturali care reprezintă un stadiu avansat de incarbonizare, din punct de vedere chimic fiind complexe de substanță humică și bituminoasă. Este un cărbune cu multiple întrebuințări, ca: sursă de energie, combustibil cocsificabil și materie primă în industria chimică. Diferitele tipuri de huile care se întîlnesc în zăcăminte la noi în țară sînt clasificate în șase subgrupe (tab. I.3).

Principalul bazin de huilă din țara noastră este în Valea Jiului: Lonea, Petrila, Aninoasa, Vulcan, Lupeni, Uricani; de asemenea rezerve mai mici, care acoperă parțial necesitățile

uzinei cocso-chimice de la Reşiţa, se găsesc în Banat la : Anina, Ponor, Cozla, Secul, Doman, Baia Nouă şi Lupac.

Antracitul este cel mai vechi cărbune natural; arde încet şi cu flacără scurtă, dă puţine materii volatile şi se apropie mult de compoziţia cocsului. Are culoare neagră cu luciu metalic şi este un cărbune sfărîmicios.

Spre deosebire de huilele şi cărbunii bruni, antracitul este stabil, nu se degradează şi nu se autoaprinde în contact îndelungat cu aerul, deci poate fi depozitat timp îndelungat şi transportat la distanţe mari. Principala lui utilizare este la fabricarea electrozilor şi ca sursă de energie; nu este bun pentru fabricarea cocsului. Se exploatează zăcămîntul Schela (Oltenia).

I.1.2.4. Clasificarea internaţională a huilelor.

Avînd în vedere faptul, că existenţa relaţiilor internaţionale implică stabilirea precisă a legăturii dintre nomen - clatură şi caracteristicile chimico-tehnologice ale cărbunilor şi că tipurile de huile şi antraciţi, existente în clasificările diverselor ţări producătoare de cărbuni diferă foarte mult (spre exemplu: 6 tipuri în Belgia şi 25 tipuri în Anglia), în ultimul timp s-a extins în toate ţările clasificarea internaţională a huilelor, elaborată de Camisia Economică pentru Europa (tab. I.4), legalizată şi la noi în ţară prin STAS 6477-61. Conform acestei clasificări se consideră huilă orice cărbune cu o putere calorică, Q_s, mai mare de 5.700 Kcal/Kg (calculată la cărbune fără cenuşă, însă cu umiditate de echilibru). In această clasificare, tipul huilelor este determinat de un număr de cod, format din trei cifre, fiecare cifră indicînd o anumită caracteristică a huilei respective. Astfel, prima cifră indică clasa huilei, care este determinată de procentul de materii volatile şi de puterea calorică; a doua cifră indică grupa huilei, determinată de însuşirile de aglutinare ale acesteia; iar a treia cifră, subgrupa, condiţionată de proprietăţile de cocsificare ale huilei. Spre exemplu, un cărbune care conţine 28 ÷ 33 % materii volatile, cu o putere calorică de 5.700 - 7.750 Kcal/Kg ,cu un indice de umflare în creuzet peste 4 şi proprietăţi de cocsificare, apreciate după metoda Grag-King peste 68, va avea cifra de cod 535. Conform acestei clasificări internaţionale, tipurile de huile cunoscute pînă în prezent sînt împărţite în 7 grupe comerciale (no -

Tab. I.4. Clasificarea internaţională a huilelor ($Q_s > 5700$ Kcal/Kg)

Grupă, indice aglutinare: Cifra a doua de cod	Parametri: Umflare	Parametri: Indice de aglutinare după Roga	Numere de cod									Subgrupe, Insuşirea de cocsificare: Cifra a treia de cod	Parametri: Dilatarea cu dilatometru, %	Parametri: Cocs după Gray-King
3	> 4	> 45				435	535	635				5	> 140	> 68
					334 VA	434 VB	534	Vc 634				4	50 – 140	$G_5 - G_8$
					333	433	533	633 Va	733			3	0 – 50	$G_1 - G_4$
					332 a / 332 b	432	532	632	732	832		2	≤ 0%	E – G
2	2½ – 4	20 – 45			323	423	523	623	VIA 723	823		3	0 – 50	$G_1 - G_4$
					322 IV	422	522	622	722	822		2	≤ 0%	E – G
					321	421	521	621	721	821		1	numai contracţie	B – D
1	1 – 2	5 – 29		212	312	412	512	612	VIB 712	812		2	≤ 0%	E – G
				211	311 III	411	511	611	VII 711	811		1	numai contracţie	B – D
0	0 – ½	0 – 5	100 1A / 1B	200 II	300	400	500	600	700	800	900	0	nu se înmoaie	A

Clase											
Cifra întîi de cod	1		2	3		4	5	6	7	8	9
Materii volatile raportate la masa combustibilă %	3–10		10–14	14–20		20–28	28–33				
	4–6,5	6,5–10		14–16	16–20	> 33					
Puterea calorifică a cărbunelui uscat în aer (fără cenuşă) Kcal/Kg								> 7750	7750–7200	7200–6100	6100–5700

Indicaţii pentru materii volatile

Clasa:
6 : 33 – 41 %
7 : 33 – 44 %
8 : 35 – 50 %
9 : 42 – 50 %

Cărbune cu maximum 10% cenuşă

tate cu I - VII) care cuprind cărbuni cu însuşiri tehnologice asemănătoare (tab. I.4).

I.2. Industrializarea chimică a cărbunilor naturali.

După scopul pe care îl urmăreşte, industrializarea cărbunilor naturali poate fi mecanică sau chimică.

Industrializarea mecanică urmăreşte să aducă cărbunii la mărimi granulometrice convenabile şi să îndepărteze din aceştia substanţele străine (sterilul) sau apa în exces; deci, principalele operaţii folosite în prepararea cărbunilor sînt : sfărîmarea şi măcinarea, clasarea granulometrică, concentrarea , (numită uneori şi spălare), deshidratarea sau uscarea şi aglomerarea sau brichetarea.

Industrializarea chimică a cărbunilor naturali se realizează fie în scopul de a obţine o serie de produse foarte valoroase pentru industria metalurgică (cocs, semicocs) şi industria chimică (gaz de sinteză, hidrocarburi : parafinice , olefinice sau aromatice, fenoli, crezoli, piridină etc.) fie obţinerea unui combustibil de calitate superioară faţă de materialul de plecare.

Se realizează prin procese termice sau termocatalitice; în primul caz cărbunii sînt supuşi la încălzire, iar în al doilea caz pe lîngă acţiunea căldurii intervine presiunea şi catalizatorii. Procesele de bază sînt : pirogenarea (semicocsificarea şi cocsificarea), oxidarea parţială (gazeificarea) şi hidrogenarea.

I.2.1. Pirogenarea cărbunilor naturali.

I.2.1.1. Consideraţii teoretice.

Aceste procese constau din încălzirea cărbunilor în spaţii închise, în absenţa aerului, la temperaturi de 400-600 °C (semicocsificare) sau 800-1.000°C (cocsificare), de aceea mai poartă denumirea de procese pirochimice primare sau secundare.

Prin acest tratament din cărbuni rezultă trei tipuri de produse :

- un produs solid (semicocsul sau cocsul) ;
- un produs lichid, format dintr-o parte uleioasă (gudron) şi o fracţiune apoasă (ape acide sau amoniacale) ;
- un produs gazos, care reprezintă gazul de cocserie sau gazul de iluminat.

Pentru a putea înțelege formarea principalelor produse rezultate la pirogenarea cărbunilor este necesar să se cunoască, măcar parțial, mecanismul de transformare a substanței humice și bituminoase, în aceste procese.

Substanța humică, respectiv partea insolubilă din cărbune, după cum s-a arătat provine din lignină și celuloză. In structura ligninei, nucleul de bază este cel aromatic, la care se găsesc atașate lanțuri hidrocarbonate și grupe metoxilice. In procesul de incarbonizare lignina trece prin faza de acizi humici, urmată apoi de faza de decarboxilare și anhidrizare a acizilor humici cu formare de substanță humică. Pentru a se putea ilustra descompunerea termică a substanței humice, se consideră că macromolecula de cărbune are aspectul din fig. I.3.

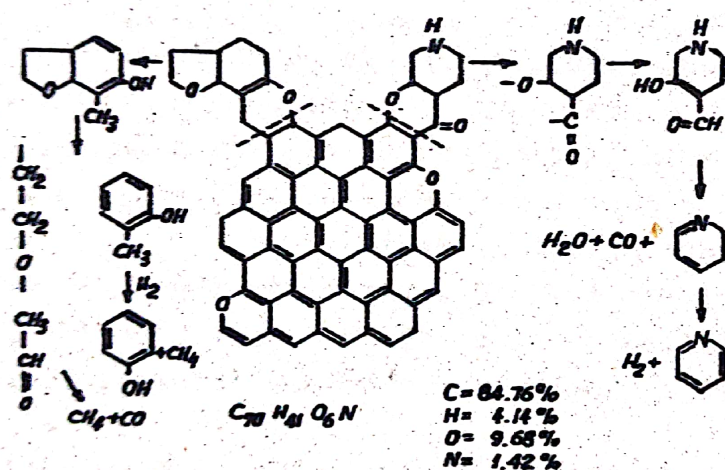


Fig. I.3. Schema ipotetică de descompunere a huminei.

Ea este formată dintr-un număr mare de cicluri aromatice condensate, la periferia cărora se găsesc cicluri heterociclice de 5 sau 6 termeni, cu atomi de N, O, S.

Legăturile C-N-C sau C-O-C sînt mai slabe decît legăturile C-C din nucleul aromatic și deci se vor rupe în timpul proceselor pirochimice, cu formare de baze cu azot, crezoli, fenoli, hidrocarburi, oxid de carbon, hidrogen etc, care trec în produsele lichide sau gazoase, iar scheletul macromolecular de bază, va constitui produsul solid, respectiv cocsul sau semicocsul.

Prin bitumene se înțeleg substanțele care se pot extrage din cărbune cu ajutorul solvenților organici, ca:benzină,

alcool, benzen etc.

Complexul extras, format din : hidrocarburi, ceruri, rășini, materii grase etc, conține în special alcooli și esteri superiori cu catene hidrocarbonate lungi, deci cu structură parafinică.

Cantitatea de bitumen din cărbunii naturali este destul de variată, spre exemplu: turba conține 16 - 17 % bitumen, iar cărbunele brun peste 20 %.

La piroliza cărbunelui se consideră că transformarea bitumenelor are loc în două etape :

a) In prima etapă se produce depolimerizarea bitumenelor polimerizate, însoțită de o decarboxilare și o deshidratare a funcțiilor cu oxigen.

b) A doua etapă constă în descompunerea termică a lanțurilor hidrocarbonate în termeni inferiori, adică hidrocarburi lichide și gazoase, saturate și nesaturate. La temperaturi înalte, descompunerea poate merge pînă la formare de radicali liberi ($\cdot CH_3$, $:CH_2$, $\vdots CH$, $\cdot CH_2-CH_2\cdot$ etc) capabili de a se polimeriza în continuare.

In general, temperatura și calitatea cărbunelui influențează mult produsele ce se obțin prin pirogenare. Astfel, dacă cărbunii se prelucrează la temperaturi relativ scăzute, 400 - 600°C, se obțin gudroane sau gaze bogate în hidrocarburi parafinice și puține hidrocarburi aromatice.

La temperaturi peste 700°C o parte din produsele formate în prima fază se ciclizează și se dehidrogenează cu formare de hidrocarburi aromatice simple sau cu catene laterale (benzen, toluen, xileni).

La temperatura de 850 - 1.000°C se formează în cantități mai mari hidrocarburi aromatice policiclice (naftalină, antracen, fenantren, crisem etc) și produse de descompunere finală: C, H_2, CH_4 .

De asemenea, în gudroanele de la semicocsificare se găsesc cantități importante de crezoli și xileni, pe cînd în cele de la cocsificare procente mai mari de fenol, ca rezultat al descompunerii termice a catenelor laterale ale ciclului aromatic.

Pirogenarea decurge în mai multe etape : - La temperatura de 100 - 200°C are loc eliminarea vaporilor de apă și a

Scanned with OKEN Scanner

gazelor incluse în masa de cărbune; - La temperaturi de 250-300°C începe lent descompunerea masei organice din cărbune; întîi se scindează mici cantități de apă, CO_2, SH_2, iar apoi descompunerea avansînd, se degajă vapori de gudron și gaze conținînd hidrocarburi și proporții crescînde de hidrogen.

Principala cantitate de gudron se formează în intervalul de temperatură de 375 - 450°C, însă formarea acestuia continuă pînă la circa 500°C. Peste această temperatură distilatul lichid scade foarte mult, formîndu-se în continuare cantități apreciabile de gaz. In drumul lor spre răcire, fracțiunile formate inițial sînt supuse, în funcție de temperatura de pirogenare și de durata de rămînere în camerele de pirogenare, unor modificări mai mult sau mai puțin înaintate. Gradul descompunerii secundare a fracțiunilor inițiale (primare) determină în mod hotărîtor calitatea și cantitatea produselor rezultate.

- In paralel cu degajarea vaporilor de gudron, la unele varietăți de cărbune (huile cocsificabile) are loc și o înmuiere sau plasticizare a masei de cărbune. Din punct de vedere a obținerii unui cocs bine topit, rezistent și poros, este indicat ca intensitatea maximă de degajare a volatilelor să apară în faza de plastifiere a cărbunelui. La huilele cu bune însușiri de cocsificare (HC, HGr) degajarea materiilor volatile coincide cu această perioadă, în timp ce la huilele moderat sau slab cocsificabile sînt foarte dezvoltate perioadele de pre- și post degazare (fig. I.4).

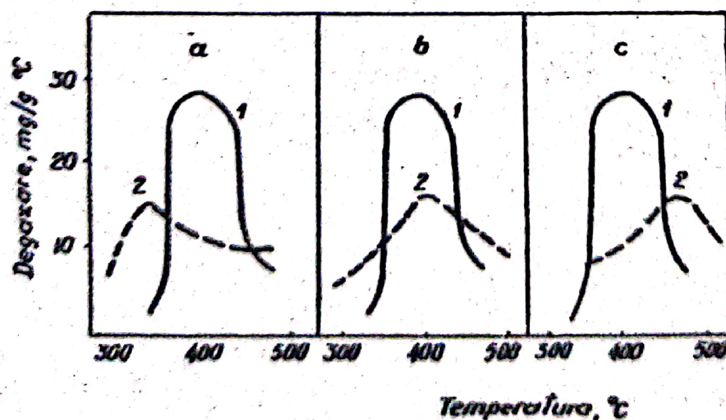


Fig. I.4. Variante de așezare a intervalelor de plastifiere (1) și de degazare (2) după H.Brückner.

- Plasticizarea sau înmuierea este urmată de resolidificarea masei de cărbune -cimentare- cînd se formează o structură omogenă a cocsului. Temperatura optimă de cimentare este

de 600 - 700°C, adică tocmai temperatura critică de cocsificare. La această temperatură se continuă eliminarea de gaze iar granulele solide se cimentează, formîndu-se cocsul compact și nesfărîmicios.

- După cimentare, cocsul se lasă în camerele de cocsificare, la o temperatură ridicată, pentru a se compactiza, aceasta fiind ultima fază în formarea lui.

I.2.1.2. <u>Semicocsificarea cărbunilor.</u>

Semicocsificarea sau pirogenarea cărbunilor la temperatură joasă, 400 - 600°C, se realizează în următoarele scopuri:

a) Producerea unui semicocs cu amunite proprietăți, care poate fi utilizat fie ca materie primă în procesele de gazeificare, fie ca adaos la huilele cu conținut ridicat de materii volatile, în scopul folosirii lor în procesul de cocsificare.

b) Obținerea unor gudroane bogate în hidrocarburi parafinice.

c) Inobilarea cărbunilor inferiori, prin obținerea unui combustibil solid de calitate superioară sau care să nu producă fum.

I.2.1.2.1. <u>Materii prime.</u>

In procesul de semicocsificare se pot folosi toate varietățile de cărbune, inclusiv șisturile bituminoase, cu excepția huilelor de cocsificare și a antracitului, pentru care această operație ar fi neeconomică.

Alegerea unei anumite materii prime se face în funcție de scopul procesului, care impune o anumită calitate a produselor rezultate, precum și de tipul cuptorului folosit ;spre exemplu :

- Cînd se urmărește inobilarea cărbunelui și obținerea unor cantități mari de produse lichide (gudroane) se folosesc drept materii prime cărbunii care au un procent ridicat de materii volatile: turbă, ligniți, cărbuni bruni sau șisturi bituminoase.

- In cazul obținerii, în principal, a semicocsului pentru industria cocsochimică, se utilizează huilele tinere, necocsificabile, care pot fi îmbogățite prin prelucrări mecanice, pînă la un conținut de cenușă sub 8 % și care conduc la un randament ridicat în semicocs (circa 70 %).

Pe lîngă aceste condiții, cărbunii folosiți la semicocsificare trebuie să îndeplinească și alte cerințe și a-

nume : capacitate mică de aglutinare, umiditate scăzută, rezistență mecanică relativ mare. La aceste condiții se adaugă și condiția de granulație în funcție de tipul de cuptor folosit și de utilizarea semicocsului. De exemplu, în cuptorul de semicocsificare la care stratul de cărbune este încălzit direct cu gaze calde este necesară o granulație mare (peste 10 mm). In cazul producerii semicocsului pentru industria cocsochimică sau a semicocsului puternic degresat, folosit la aglomerarea minereurilor, este necesară o granulație fină, sub 10 mm și în unele cazuri chiar sub 5 mm.

Semicocsificarea cărbunilor sub formă de praf a creat mari dificultăți în tehnică; ea a putut fi realizată în condiții satisfăcătoare numai prin construirea cuptoarelor de fluidizare.

La noi în țară, se utilizează pentru semicocsificare, cărbunii din estul bazinului Văii Jiului și anume un amestec de cărbune de la minele Petrila, Aninoasa, Lonea și Vulcan, prescurtat P.A.L.V, supus unei prelucrări preliminare la prepara-ția de la Petrila.

I.2.1.2.2. <u>Cuptoare pentru semicocsificarea cărbunilor</u>.

Dintre numeroasele tipuri de cuptoare realizate și aplicate în practica industrială la noi în țară s-au experimentat și utilizat : cuptorul Ab der Halden (încălzire indirectă), cuptorul Lurgi (încălzire directă) și cuptorul Carbofluid.

<u>Cuptorul Ab der Halden</u> (fig. I.5) a fost utilizat în instalația de la Petrila, cu 6 cuptoare construite în 1934 și în

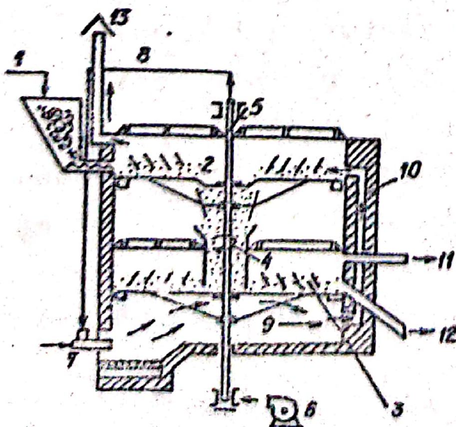


Fig. I.5 Cuptorul Ab der Halden.

1-buncăr de alimentare ; 2-rolă de uscare; 3-rolă de semicocsificare; 4-tub de legătură; 5-ax rotativ; 6-ventilator de aer; 7-arzător; 8-conductă de aer preîncălzit; 9 și 10-spațiu de circulație a gazelor fierbinți; 12-conductă pentru evacuarea semicocsului; 11-conductă pentru evacuarea gazului brut (materii volatile); 13-coș pentru gaze arse și pentru vapori de apă.

instalaţia de la Călan, cu 20 de cuptoare, puse în funcţiune în perioada 1955 - 1956.

Cuptorul este alcătuit din două mese rotunde (2,3) prevăzute cu raclete pentru circulaţia materialului (denumite role), confecţionate din fontă cu crom (diametrul 5-5,3 m). Aceste role solidare cu axul central (5) fac o rotaţie completă timp de 5 minute. Pe rola superioară (2), care constituie zona de uscare, cărbunele este încălzit direct cu gaze fierbinţi, pe cînd pe rola inferioară (3), unde are loc semicocsificarea, încălzirea se realizează indirect.

Semicocsul format, eliminat prin conducta (11), este trecut la răcire şi depozitare, iar gazul brut, prin conducta (12) este îndreptat spre secţia de prelucrare unde prin răcire şi condensare se separă gudronul şi fracţiunea apoasă, de gazele necondensabile.

Cuptorul Ab der Halden permite semicocsificarea cărbunelui mărunt şi slab aglutinat, dînd un semicocs relativ uniform degazat, însă prezintă o serie de dezavantaje :

- productivitate redusă (maxim 10 t/zi) ;
- bilanţ termic deficitar ;
- construcţie complicată, investiţii mari şi defecţiuni mecanice numeroase.

Din aceste motive, odată cu introducerea în ţara noastră a procedeului modern de semicocsificare în pat fluidizat, cuptoarele Ab der Halden au fost înlocuite.

Cuptorul Lurgi (fig. I.6) este cel mai reprezentativ tip de cuptor la care uscarea şi semicocsificarea cărbunelui se efectuează prin contact direct cu gaze arse fierbinţi, în circulaţie prin masa de material.

Este alcătuit din două cuve alăturate confecţionate din zidărie refractară, între care se află plasate focarele (7,8). Fiecare cuvă se compune din două părţi unite între ele prin canalele de legătură (2). Partea superioară (3) serveşte ca zonă de uscare a cărbunelui, iar în partea inferioară se deosebesc două zone : zona de semicocsificare (4) şi zona de răcire a semicocsului format (5); acesta se elimină din cuptor prin dispozitivul (6).

Productivitatea unui cuptor Lurgi este de 248-400 t/zi, fapt care constituie un avantaj deosebit al acestor instalaţii; prezintă însă dezavantajul că necesită un cărbune cu o gra-

Scanned with OKEN Scanner

nulaţie peste 10 mm, iar măcinarea ulterioară a semicocsului format este o operaţie grea şi costisitoare.

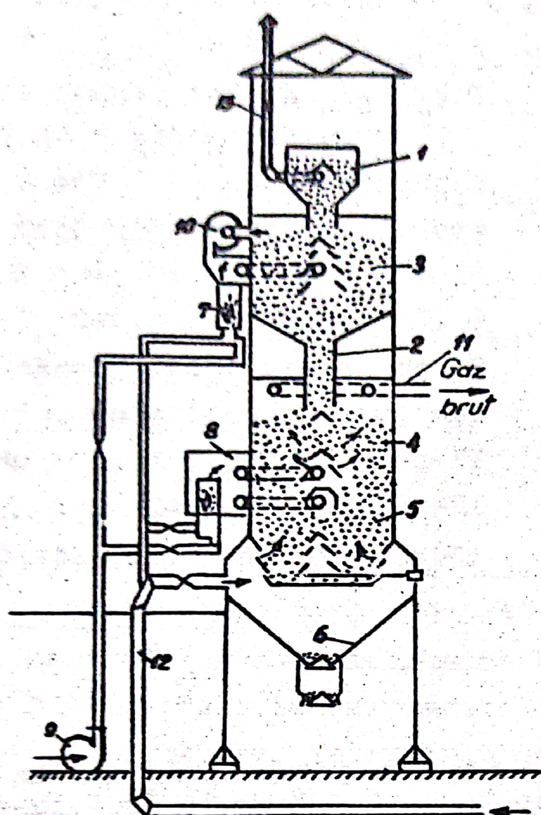


Fig. I.6 Cuptor Lurgi pentru semicocsificare. 1-alimentare; 2-tub de legătură; 3-zonă de uscare; 4-zonă de semicocsificare; 5-zonă de răcire a semicocsului; 6-rezervor de semicocs; 7,8-focare; 9, 10-ventilatoare; 11-eliminarea gazului brut ; 12-conducta de gaze reci; 13-coş pentru gaze arse.

Din aceste motive, în ţara noastră, deşi metoda a fost experimentată în instalaţii pilot, nu s-au adoptat cuptoare de acest fel. Recent însă problema cuptoarelor Lurgi în R.S.România, s-a pus din nou, în legătură cu construirea unei instalaţii de producerea combustibilului casnic în bucăţi, care să ardă fără fum.

<u>Cuptorul Carbofluid</u>. Problema fabricării semicocsului , uniform degazat şi de granulaţie mică, utilizabil la fabricarea cocsului, a fost soluţionată tehnic şi economic prin dezvoltarea procedeelor de semicocsificare prin fluidizare. Prima instalaţie din lume, de acest tip, a fost pusă în funcţiune în ţara noastră la sfîrşitul anului 1957. Instalaţia a fost extinsă, construindu-se în perioada 1957-61, la Călan, 9 cuptoare Carbofluid, dintre care varianta cea mai perfecţionată o reprezintă cuptorul cu antrenare totală (fig. I.7).

Cărbunele cu o granulaţie sub 10 mm, din buncărul (1) este preluat cu transportorul (2) şi introdus în cuptorul de fluidizare (3). Intrînd în cuptor, cărbunele întîlneşte curentul de gaze fierbinţi ce vin de la focarul (4) şi care constituie atît agentul de încălzire, cît şi cel de fluidizare. Se-

micocsul rezultat, fiind mai uşor decît cărbunele, este antrenat la partea superioară a cuptorului, separat de curentul de gaze în cicloanele (7) şi colectat în recipientul de răcire (12), unde se face stropirea cu apă prin duzele (11).

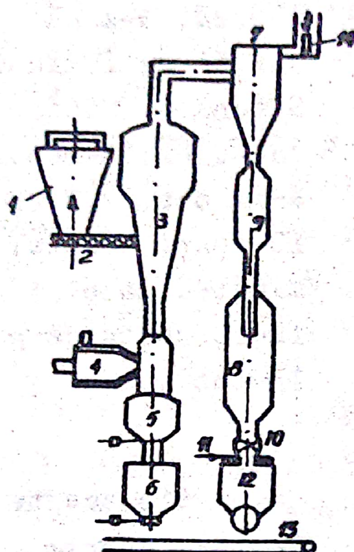


Fig. I.7 Cuptor Carbofluid cu antrenare totală.
1-buncăr de alimentare; 2-transportor cu şnec; 3-cuptor cu pat fluidizat; 4-focar; 5-pat căzut; 6-răcitor de pat căzut; 7-ciclon; 8-sac de semicocs; 9-rezervor tampon; 10-închizător rotativ; 11-duze pentru stropire cu apă; 12-răcitor de semicocs; 13-transportor cu bandă; 14-faclă.

Cărbunele, ce eventual cade din patul fluidizat al cuptorului, se adună în spaţiul de pat căzut (5) şi este apoi răcit prin stropire cu apă în dispozitivele (6).

Cuptoarele Carbofluid au o capacitate de producţie de 100-120 t/zi, cu un consum specific de cărbune de 1,6 t/t de semicocs.

Deservire simplă, întreţinere uşoară, productivitate ridicată, obţinerea unui semicocs bun pentru industria cocsochimică şi la un preţ de cost mai scăzut decît în procedeul Ab der Halden, constituie principalele avantaje ale acestui tip de cuptor.

Prezintă însă dezavantajul că : gazul brut este ars la faclă, în atmosferă; ori este ştiut faptul că, valorificarea gazului brut are o deosebită importanţă atît din punct de vedere economic (gudronul reprezintă o sursă bogată de materii prime industriale), cît şi din cel al poluării mediului înconjurător.

Pentru valorificarea gazului brut sînt în curs de elaborare şi comparare, din punct de vedere tehnico-economic, două variante :

a) Varianta chimică, respectiv prelucrarea gazului în scopul separării gudronului;

b) Varianta energetică, adică folosirea gazului brut drept combustibil.

Varianta chimică ridică probleme deosebite şi anume :

- Necesitatea prelucrării unui volum mare de gaze, gazul rezultat la semicocsificare fiind diluat cu gazele de încălzire.

- Gazul brut este foarte impur fiind încărcat cu particule fine de semicocs.

- Datorită atmosferei oxidante din cuptor şi a contactului intim dintre agentul de fluidizare şi cărbune, gudronul format este foarte vîscos şi polimerizat, fapt care creiază dificultăţi atît la captarea cît şi la prelucrarea sa.

Aceste particularităţi ale gazului brut şi ale gudronului de fluidizare impun adoptarea unor scheme tehnologice diferite de cele existente pînă în prezent.

Varianta energetică prezintă dificultatea alegerii unor focare care să permită arderea în bune condiţii a unui gaz atît de impur şi necesitatea amplasării instalaţiei în apropierea bateriei de cuptoare, întrucît transportul prin conducte a gazului încărcat cu gudron şi praf este dificilă. Pe baza lucrărilor efectuate s-a propus construirea unei termocentrale bazată pe arderea gazului brut.

I.2.1.2.3. Caracterizarea produselor rezultate prin semicocsificarea cărbunilor.

Randamentul şi caracteristicile produselor rezultate la semicocsificarea cărbunilor depind în mare măsură de următorii factori :

- caracteristicile materiei prime (tab. I.5) ;
- tipul cuptorului şi regimul de lucru folosit.

Tab.I.5 Randamentul produselor rezultate la semicocsificarea cărbunilor.

Produsul	Materia primă		
	Huile	Cărbune brun	Turba
Semicocs, %	60 - 85	42 - 65	35 - 50
Gudron, %	5 - 12	10 - 20	30 - 31
Ape, %	5 - 10	10 - 15	15 - 17
Gaz, m^3N/t	60 -150	80 -180	150 -200

Semicocsul - reprezintă produsul principal atît din punct de vedere cantitativ cît şi valoric. Este o substanţă solidă foarte reactivă, care prezintă pericol de autoaprindere în timpul transportului şi depozitării, de aceea se impune stingerea lui cu multă apă şi limitarea timpului de stocare. Conţinutul de materii volatile variază între 3 - 20 %, porozitatea este cuprinsă între 20 - 60 %, greutatea volumetrică 250-600 Kg/m^3, iar puterea calorică 7.000 - 8.200 $Kcal/m^3$.

Utilizările semicocsului sînt foarte variate, de exemplu:

- materie primă în industria cocsochimică, în gazogene, în procesul tehnologic de obţinere a varului şi a cimentului etc;
- agent reducător în procesele de fabricare a carbidului, termofosfatului, zincului, ferosiliciului ş.a.;
- la aglomerarea minereurilor de fier ;
- combustibil industrial şi casnic ;
- ca material filtrant şi decolorant.

Gudronul de la semicocsificare se prezintă sub forma unui lichid, de culoare brun închis, cu miros caracteristic , densitatea la 20°C este cuprinsă între 0,95 - 1,08 g/cm^3 , viscozitatea la 50°C este de 6 - 7°E, punctul de aprindere 80-90°C. Din punct de vedere chimic se caracterizează printr-un conţinut ridicat de hidrocarburi parafinice.

In general, gudronul obţinut în cuptoarele cu încălzire directă conţine o cantitate mai mare de compuşi macromoleculari şi parafină, are o viscozitate mai mare, este mai sensibil la acţiunea temperaturii şi dă la distilare mai mult reziduu decît gudronul din cuptoarele de încălzire indirectă.

Valorificarea gudronului se face, în principal, prin distilare cînd se obţin următoarele fracţiuni :

- pînă la 175°C, o benzină medie;
- între 175 - 210°C, o fracţiune bogată în crezoli, din care se poate separa un amestec de crezoli ce serveşte drept materie primă la fabricarea bachelitei sau a lichidelor de flotaţie ;
- între 210 - 250°C, o fracţiune uleioasă uşoară ;
- între 250 - 300°C, o fracţiune uleioasă grea ;
- rezidua de distilare (smoală).

Benzina medie şi fracţiunea uleioasă uşoară se utilizează drept combustibil pentru motoare Diesel, iar din fracţiunea

de ulei greu se pot separa diferite tipuri de uleiuri minerale.

In ultimul timp, pentru prelucrarea gudronului de semicocsificare, pe plan mondial au început să se utilizeze şi alte metode : extracţia cu solvenţi selectivi, cracarea şi rafinarea destructivă, hidrogenarea.

Produsele rezultate (în funcţie de caracteristicile gudronului, de metodele de prelucrare şi de cerinţele consumatorilor) pot fi următoarele : benzină, motorină, uleiuri combustibile, uleiuri absorbante (utilizate la separarea benzinei din gaze), uleiuri de impregnare a lemnului, ulei de flotaţie, parafină solidă, fenoli, smoală şi cocs de smoală, alcooli superiori, răşini de gudroane acide etc.

La noi în ţară, avînd în vedere importantele resurse de ţiţei, problema fabricării unor combustibili lichizi din gudron nu a fost acută, de aceea gudronul obţinut la cuptoarele Ab der Halden a fost prelucrat prin distilare simplă, obţinîndu-se ulei mediu utilizat ca agent de flotaţie şi la impregnarea lemnului, precum şi smoală folosită la brichetarea cărbunilor.

Apele rezultate în procesul de semicocsificarea cărbunilor, avînd un procent ridicat de fenoli (4 - 20 g/l) şi de amoniac (6 - 7 g/l), înainte de a fi deversate la canalizare trebuie să fie supuse procesului de defenolare şi de neutralizare.

In cazul cînd la semicocsificare se utilizează drept materie primă turba, apele rezultate au un caracter acid, avînd un conţinut ridicat de acid acetic şi alcool metilic. Prelucrarea acestor ape se face prin distilare în prezenţă de hidroxid de calciu cînd se separă alcoolul metilic şi acetatul de calciu. Din acetatul de calciu prin tratare cu un acid mineral se obţine acid acetic industrial, iar prin distilarea uscată se obţine acetona.

Gazul de semicocs se caracterizează printr-un conţinut ridicat de CO_2, CO, CH_4 şi homologi, H_2 şi H_2S. Cu cît materia primă supusă semicocsificării are un grad de incarbonizare mai redus, cu atît procentul de CO_2 şi CO din gaz este mai mare. In tab. I.6 se prezintă un exemplu de caracteristici ale gazelor de la semicocsificarea cărbunilor de la Petrila.

Avînd o putere calorică mare, gazul de semicocs este utilizat, în general, drept combustibil industrial sau casnic. Gazul de la cuptoarele Carbofluid are o putere calorică mică (400-500 Kcal/m^3N) şi de aceea utilizarea sa drept combustibil

Scanned with OKEN Scanner

este justificată numai în cazul utilizării gazului brut în stare caldă, cînd puterea calorică poate ajunge la circa 3.000 Kcal/m³N.

Tab. I.6 Gaz de semicocsificare din cărbune PAL.

Componenţi şi caracteristici	Unit. de măsură	Cuptorul	
		Ab der Halden	Lurgi
CH_4 + homologi	%	59,0	14,0
C_nH_m	%	6,7	1,4
H_2	%	15,0	9,8
$CO_2 + H_2S$	%	7,8	10,4
CO	%	8,1	5,4
O_2	%	0,2	0,2
N_2	%	3,2	58,8
Putere calorică inferioară	Kcal/m³N	7.000	2.000
Randament	m³N/t.cărb.	55	170

Hidrogenul, hidrocarburile saturate şi nesaturate, oxidul de carbon, separate din gazul de semicocs, pot fi folosite în industria chimică pentru sinteza amoniacului, a alcoolilor şi a altor substanţe (această valorificare fiind rentabilă în prezent, numai în ţările lipsite de gaze naturale).

I.2.1.3. Cocsificarea cărbunilor.

Pe plan mondial cocsificarea cărbunilor şi utilizarea cocsului în metalurgie datează de circa 250 ani.

Pe teritoriul României, cocsificarea cărbunilor a fost cunoscută de peste 100 ani, prima cocserie fiind construită la Anina în 1862. Această cocserie s-a dezvoltat treptat ajungînd în 1906 să cuprindă trei baterii cu 122 cuptoare, cu o capacitate de producţie de 40.000 t cocs metalurgic, circa 2.500 t gudron, 350 t sulfat de amoniu şi 450 t apă amoniacală concentrată. In anul 1934 această cocserie a fost desfiinţată.

A doua cocserie a fost construită la Reşiţa, în 1864 , cu 20 cuptoare (funcţionînd fără recuperarea subproduselor); în 1881 aceste cuptoare au fost înlocuite prin cuptoare prevăzute cu regeneratoare de căldură şi cu captarea materiilor volatile, iar în 1906 s-au pus în funcţiune încă 70 de cuptoa-


Scanned with OKEN Scanner

re, cu utilizarea căldurii gazelor arse pentru producerea aburului.

In anul 1900 a intrat în funcţiune şi cocseria de la Lupeni, care a funcţionat pînă în 1926 fiind extinsă la o capacitate de 50.000 t/an. In perioada 1930 - 1934 s-a reconstruit cocseria de la Reşiţa, avînd o capacitate anuală de 80.000 t/cocs metalurgic; în 1952 instalaţia a fost extinsă la cca. 125.000 t/an. Uzina cocsochimică de la Hunedoara a intrat în funcţiune în 1955, fiind extinsă în intervalul 1955 - 1960 pînă la o capacitate de circa 1.000.000 t/an. Această întreprindere este prevăzută totodată şi cu instalaţii pentru valorificarea superioară a gazului brut, producînd: produse rezultate din prelucrarea gudronului, benzen şi homologi, sulfat de amoniu şi ape amoniacale, sulf etc.

In acest fel producţia de cocs din ţara noastră a atîns în 1965 un nivel de 14 ori mai mare decît cel din 1938 (tab. I.7.).

Tab.I.7. Producţia de cocs; importul de cărbune cocsificabil şi cocs metalurgic în R.S.România, mii tone.

Anul	Producţia de cocs	Importul de cocs metalurgic	Importul de cărbune cocsificabil
1938	80	-	-
1950	72	-	-
1955	144	-	-
1960	820	655,8	416,3
1965	1135	929,8	706,3
1970	1070	2416,5	728,3
1971	1108	2434,5	742,8
1972	1134	2495,7	754,1

Trebuie să specificăm faptul că, aceste creşteri de producţie nu se datoresc numai construirii de noi instalaţii, ci şi măririi productivităţii cuptoarelor, indicele de producţie specifică (tone cocs/m^3 volum cuptor) fiind foarte ridicat (depăşeşte indicii realizaţi în R.S.C, R.P.P, R.P.K, R.D.G etc).

Din datele prezentate în tab. I.7 se observă că atît industria cocsochimică cît şi cea siderurgică se bazează încă

pe cantităţi mari de materii prime importate, ceea ce impune, dezvoltarea în continuare a industriei cocsochimice din România. Acest lucru s-a realizat, în parte, prin construirea în perioada 1971-72, a uzinei cocsochimice de la Galaţi şi prin numeroasele cercetări efectuate în scopul elaborării de tehnologii noi pentru obţinerea de cocs din cărbuni indigeni, cu slabe însuşiri de cocsificare.

I.2.1.3.1. <u>Materia primă folosită în cocsificare</u>.

Pentru a obţine un cocs metalurgic de calitate, materia primă trebuie să prezinte următoarele caracteristici :

- Materii volatile 19 - 29 % şi un indice dilatometric Andibert-Arnu de 10 - 75 %.
- Umiditate sub 9 %; un conţinut mai ridicat de umiditate măreşte durata de cocsificare şi deci scade capacitatea de producţie a cuptoarelor.
- Cenuşă 7 - 9 %; cărbunii cu un conţinut mai mare de cenuşă dau un cocs impur şi cu o rezistenţă mecanică scăzută.
- Sulf, maxim 2 %; gradul de reţinere a sulfului în cocs depinde de formele acestuia în cărbunii iniţiali, de procentul de materii volatile al şarjei şi de cantitatea şi calitatea cenuşii. In general, în timpul procesului de cocsificare circa 30 % din sulful conţinut în cărbune se elimină sub formă de H_2S şi CS_2 (în gazul brut) şi circa 70 % rămîne în cocs, impurificîndu-l.
- Să prezinte proprietăţi superioare de aglutinare şi plastifiere, presiune de umflare redusă şi o contracţie suficientă; duritul şi fuzitul reprezintă componenţi nedoriţi în cărbunii utilizaţi.

Caracteristicile de mai sus sînt îndeplinite numai de huilele tip HC, dar avînd în vedere faptul că producţia mondială de huile cocsificabile reprezintă numai 18 - 20 % din rezervele totale de huilă, în prezent se folosesc amestecuri complexe, care îmbină condiţiile de calitate cu posibilităţile de aprovizionare.

In general, şarjele de cocsificare cuprind următoarele grupe de componenţi :

- componenţi de bază (huile HC) ;
- componenţi slab aglutinaţi (huile de gaz şi flambante);
- componenţi amelioranţi - plastifianţi (huile grase cu calităţi excepţionale de aglutinare-plastifiere şi cu presiune

Scanned with OKEN Scanner

ridicată de cocsificare) ;

- componenţi amelioranţi - degresanţi, respectiv adaosuri cu un procent redus de materii volatile, contracţie mică, presiune de umflare neînsemnată (huile antracitoase, huile slab degresate, semicocs, cocs mărunt etc).

Inainte de a fi introduse în cuptorul de cocsificare, materiile prime sînt supuse unor operaţii de pregătire, ca: sfărîmare, amestecare, umezire etc. cu scopul de a introduce în cuptor un cărbune cît mai omogen şi cu o granulaţie de 0,1-5 mm.

I.2.1.3.2. Cuptoare de cocsificare.

Se deosebesc prin :

- felul de amplasare a camerelor de încălzire: verticale sau orizontale ;

- prin modul de recuperare al căldurii.

In mod obişnuit o baterie de cocsificare (fig. I.8) constă din 50 - 100 camere înguste de cocsificare (1), care au

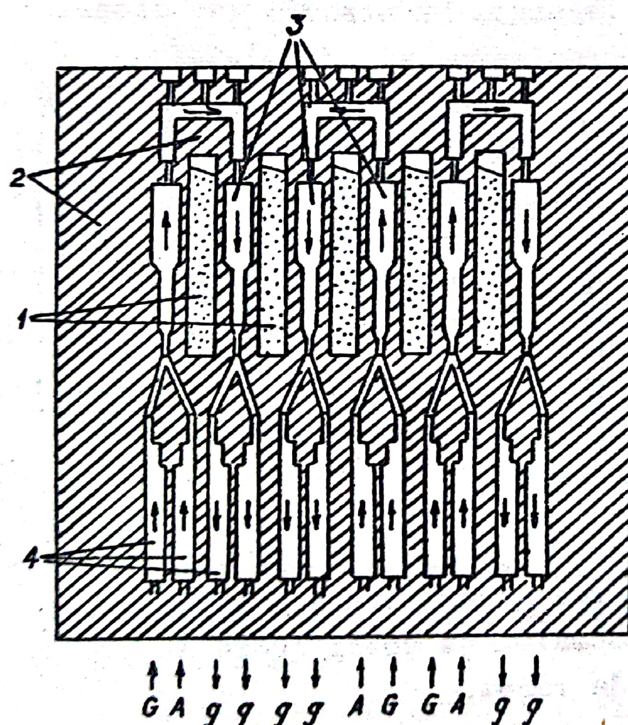


Fig. I.8 Secţiune într-o baterie de cocsificare ; 1-camere de cocsificare; 2-pereţi din zidărie refractară; 3-camere de ardere; 4-recuperatoare de căldură; A-aer; G-gaz combustibil; g-gaze arse.

următoarele dimensiuni: L= 10-15 m, l= 0,4-0,6 m, h= 2-5 m; volum util = 10-18 m^3 .

Camerele de cocsificare sînt separate între ele prin pereţi intermediari (2) construiţi din cărămidă refractară, în interiorul cărora sînt amenajate camerele de ardere (3). Sub camere se află recuperatoarele de căldură (4).

Camera de cocsificare este un aparat care funcţionează periodic. După ce cărbunele este introdus în cameră se închid

Scanned with OKEN Scanner

uşile de încărcare şi camerele se pun în legătură cu conducta de gaz, prin care amestecul complex de materii volatile (gazul brut) este transportat la secţia de prelucrare. Incălzirea bilaterală, dinspre pereţi spre centrul camerei, duce la apariţia unor zone de creştere diferenţiată a temperaturii încărcăturii de cărbune, simetrice în raport cu planul median al camerei de cocsificare. In timp ce la periferia camerei încălzirea cărbunelui este rapidă, temperatura crescînd brusc, spre centrul încărcăturii ridicarea temperaturii decurge mai lent. Astfel, straturile marginale ating temperatura finală de cocsificare practic după 4 ore, pe cînd centrul ajunge la această temperatură de-abia după 20 ore. Succesiunea stărilor concomitente de uscare, plastifiere, întărire şi degazare a încărcăturii, prezentată în fig. I.9 ilustrează schematic procesul de cocsificare, din momentul încărcării cărbunelui (etapa a) pînă la terminarea cocsificării (etapa d).

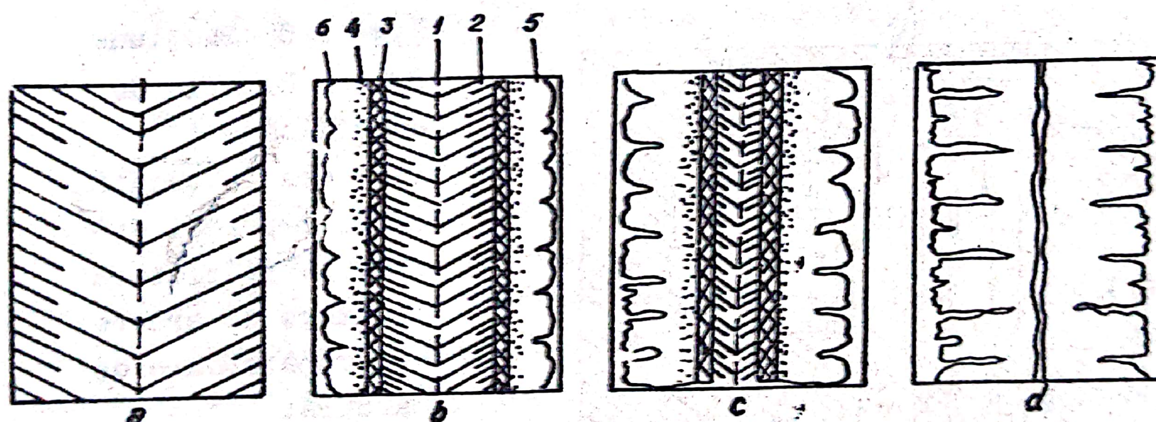


Fig. I.9 Reprezentarea schematică a desfăşurării procesului de cocsificare în camerele de cocs.
a-d- etape succesive;
1-cărbune umed; 2-cărbune uscat;
3-strat plastic; 4-zonă de reîntărire;
5-semicocs; 6-cocs

In general procesul de cocsificare durează 14 -28 ore, în care timp temperatura în camerele de încălzire este de

Scanned with OKEN Scanner

maxim 1450°C, iar în interiorul camerelor de cocsificare de 900 - 1.000°C.

După ce procesul de cocsificare s-a terminat, se deschid uşile şi cu un dispozitiv special de împingere se evacuează cocsul din cameră.

Cocsul, scos incandescent, se răceşte brusc prin stingere cu apă, este trecut apoi la sortare de unde este încărcat în vagonete şi trimis spre utilizare.

Stingerea cocsului cu apă prezintă o serie de inconveniente :

- se pierde o cantitate mare de energie (întreaga căldură înmagazinată în masa de cocs incandescent);
- se consumă o cantitate mare de apă ;
- cocsul se umezeşte şi se sfarmă.

Din aceste cauze, în ultimul timp se preconizează metoda de răcire în camere închise ermetic, prin care circulă gaze inerte (N_2), care se încălzesc astfel la 600 - 700°C; căldura acestor gaze poate fi folosită la obţinerea aburului, iar apoi gazele se reîntorc în circuit.

I.2.1.3.3. <u>Caracteristicile şi domeniile de utilizare ale cocsului</u>.

Randamentul în cocs este de 65 - 75 % ; acesta are aspectul grafitului, conţine în masa sa combustibilă minim 96,5 % C, greutatea specifică reală de 1,7 - 2,2 , greutatea specifică aparentă de 0,7 - 1,2; greutatea volumetrică de 400-500 Kg/m^3 şi o putere calorică de 6.000 - 7.900 Kcal/Kg. Porozitatea cocsului definită prin raportul 100(γ_r - γ_a / γ_a), în care: γ_r este greutatea specifică reală,

γ_a - greutatea specifică aparentă,

variază între 40 - 55 %.

Alte proprietăţi importante ale cocsului sînt: rezistenţa mecanică, capacitatea de reducere a bioxidului de carbon şi viteza de ardere.

Se întrebuinţează la obţinerea fontei în furnale, în turnătorii, la aglomerarea minereurilor, ca reducător în metalurgia neferoasă, în industria sodei, a carbidului etc. De asemenea, cocsul este folosit ca materie primă în procesele de gazeificare, drept material de umplutură în turnuri şi combustibil.

Scanned with OKEN Scanner

Cerințele impuse cocsului de diferiți consumatori sînt destul de variate (tab. I.8).

Tab. I.8 Condițiile de calitate impuse cocsului de diferiți consumatori.

Caracteristici	Cocs pentru furnale	Cocs pentru turnătorii	Cocs pentru fabricarea carbidului
umiditate, %	max. 5	max. 4	max. 11
cenușă, %	10-12	max.10	8,5-9
materii volatile,%	1,5-4	max.2,5	1-1,5
sulf, %	max.2,5	max. 1	0,5-0,7
granulație, mm	25-40	60	10-20 sau 20-40
greutate volumetrică, Kg/m^3	440-500	400-500	450-455

I.2.1.3.4. Procedee moderne pentru cocsificarea cărbunilor neaglutinanți.

După cum s-a indicat, datorită necesității mereu crescînde de cocs și a epuizării resurselor de huile cocsificabile, s-au studiat o serie de procedee care să permită cocsificarea unor cărbuni de calitate mai inferioară. O parte din aceste procedee au ajuns la scară industrială, cu o producție de zeci sau sute de mii tone anual, iar altele sînt în fază pilot sau semiindustrială.

Varietatea procedeelor propuse este foarte mare, datorită diferitelor sorturi de cărbuni folosiți, precum și datorită fluxurilor tehnologice elaborate. In general, aceste procedee pot fi împărțite în două mari grupe :

a) procedee de fabricare a cocsului din cărbuni brichetați ;

b) procedee prevăzute cu tratament termic ulterior cocsificării.

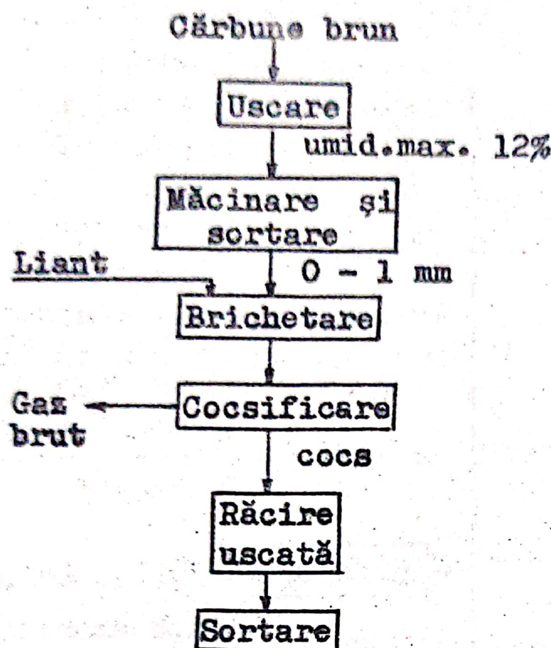
Ca exemplu, din prima grupă, cităm procedeul de fabricare a cocsului din cărbuni bruni, utilizat la uzina chimică din Lanchhamner - R.D.G. (fig. I.10).

Structura cocsului brichetat, astfel obținut, nu seamănă cu structura cocsului clasic, deoarece la producerea sa nu au avut loc procese de plastifiere și aglutinare, ci doar o păstrare a rezistenței brichetelor inițiale.

Totodată, mărimea brichetelor de cocs obținute este limi-

Scanned with OKEN Scanner

tată (maxim 150 g) deoarece greutatea brichetelor inițiale este de circa 300 g, iar contracția la cocsificare a acestora reprezintă circa 50 - 53 %.



Cocs spre utilizare (rand.circa 55%)

Fig. I.10 Fluxul de fabricare a cocsului din cărbuni bruni pămîntoși (R.D.Germania).

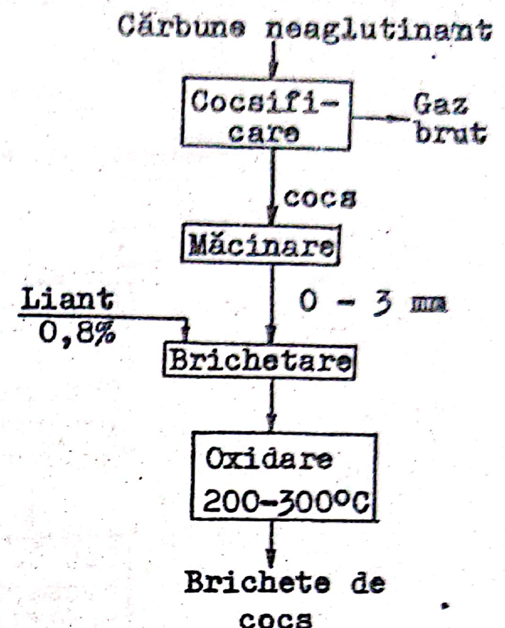


Fig. I.11 Fluxul de fabricare a cocsului din cărbuni neaglutinanți, (R.P.Polonia).

Cocsul obținut se poate folosi în industria chimică, în gazogene, la aglomerarea minereurilor, în metalurgia neferoasă și numai în foarte mică măsură ca adaos la cocsul clasic în furnale.

Pentru a exemplifica tehnologii din grupa a doua, în fig. I.11 este prezentat fluxul de fabricare a cocsului din cărbuni necocsificabili, prin procese de cocsificare și oxidare - elaborat de Institutul de prelucrare chimică a cărbunilor de la Zabreze (R.P.Polonia). Brichetele de cocs astfel obținute se pot folosi în metalurgia neferoasă, în industria chimică și drept combustibil.

In țara noastră acest procedeu a fost cercetat în cadrul Institutului de Energetică al Academiei R.S.România, folosindu-se cocs mărunt, produs prin fluidizare și bitum neparafinos.

I.2.1.4. Separarea produselor din gazul brut de cocserie.

După cum se știe industria cocsochimică este furnizoarea unui bogat sortiment de produse (fig. I.12) utilizate ca materii prime în diverse ramuri industriale .

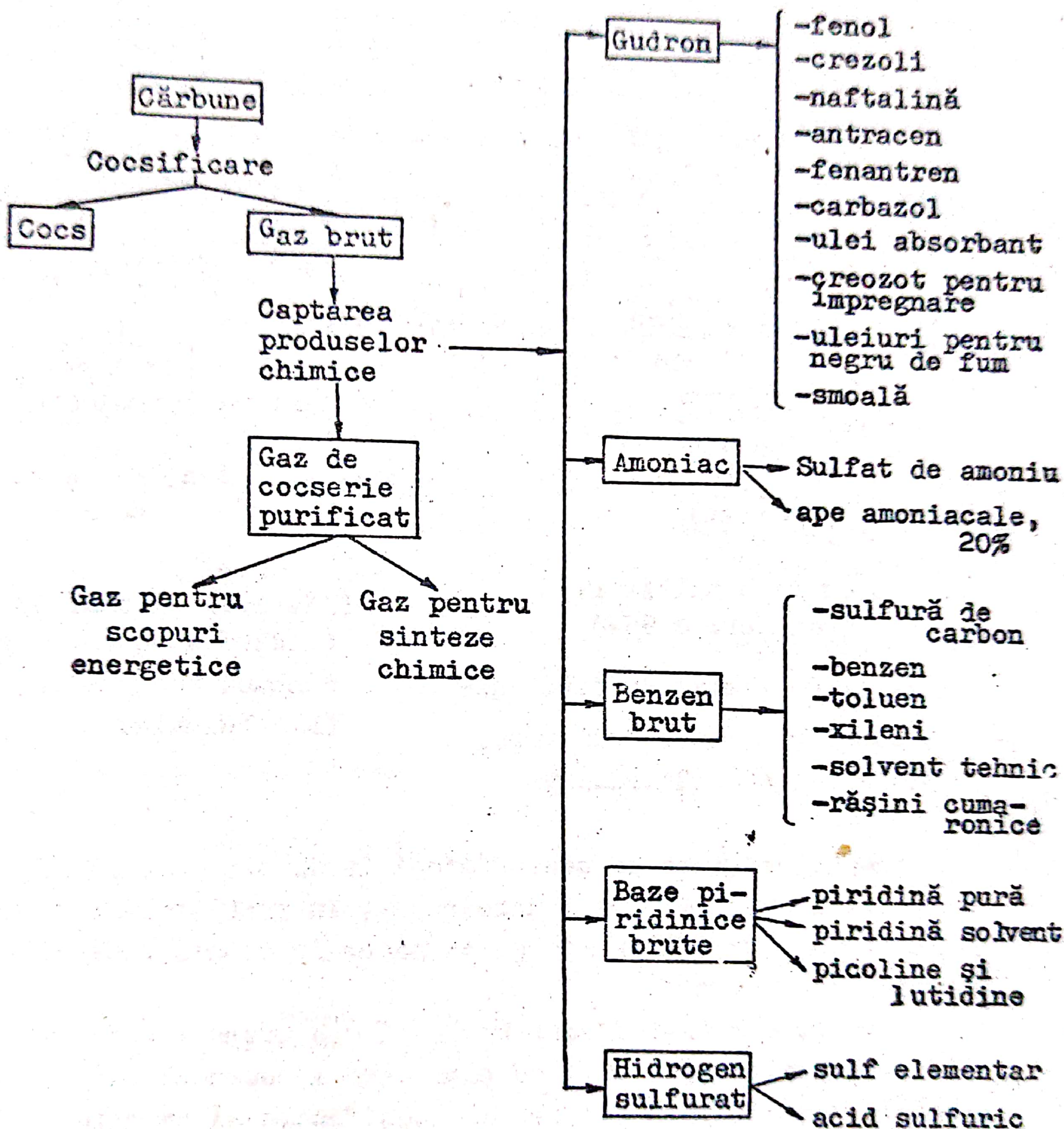


Fig. I.12 Principalele produse ale industriei cocsochimice .

In mod obișnuit, gazul brut și produsele chimice separate din acesta constituie circa 30 % din producția fizică și valorică a cocseriilor. Amploarea procesului de captare și epurare depinde pentru fiecare produs în parte de rentabilitatea procesului propus, de valoarea produsului obținut și posi-

bilitățile de consumare ale acestuia, precum și de gradul de purificare a gazului, impus de folosirea lui în condiții tehnice date. In fig. I.13 este prezentat fluxul tehnologic de epurare a gazului și de captare a produselor chimice la cocseria Hunedoara.

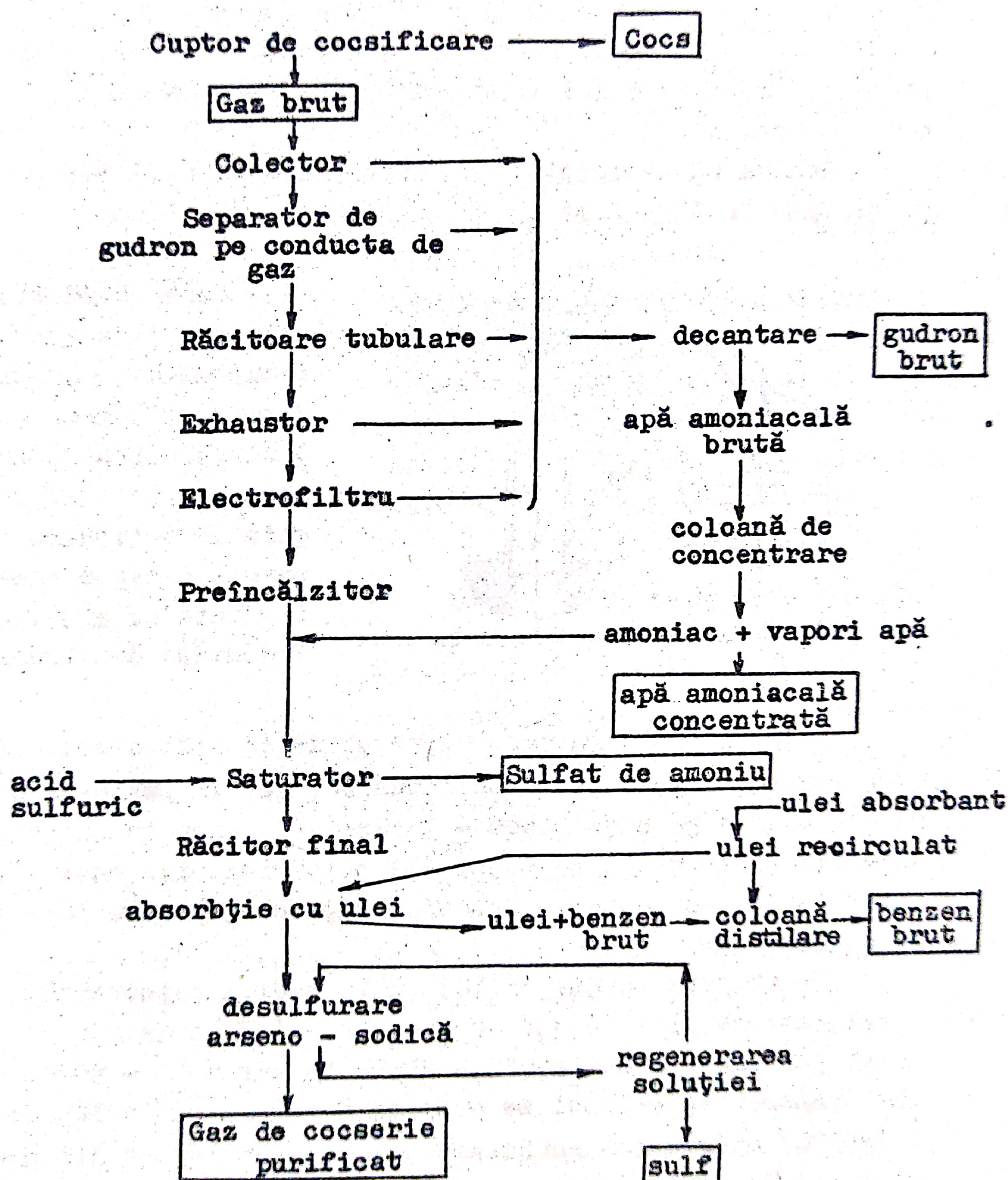


Fig. I.13 Fluxul de prelucrare a gazului brut la cocseria Hunedoara.

I.2.1.4.1. Separarea şi prelucrarea gudronului.

Separarea gudronului.

In conformitate cu bilanţurile efectuate, gazul de cocserie brut conţine 80 - 150 g gudron/m^3N gaz epurat care se separă prin răcire şi condensare în modul următor :

Cu ajutorul unui exhaustor gazul brut este aspirat din fiecare cameră de cocsificare şi trecut spre omogenizare la un colector comun.

Schema şi principiul de funcţionare al colectorului este prezentată în fig. I.14

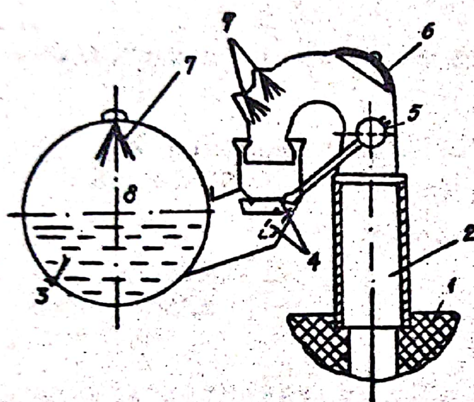


Fig. I.14 Conducta şi colectorul de gaz brut. 1-cuptor de cocsificare; 2-conductă; 3-colector; 4-clapetă pentru închidere hidraulică; 5-pîrghie de acţionare a clapetei; 6-capac care face legătura cu atmosfera ; 7-ajutaje de stropire .

In perioadele în care cuptorul de cocsificare se află în funcţionare clapeta (4) este deschisă, iar în perioadele în care se găseşte pe descărcare - încărcare, conducta de gaz (2) este decuplată de la colector (3) prin ridicarea automată a clapetei (4) şi totodată se deschide capacul (6) care face legătura cu atmosfera.

Pe traseul conductei (2) şi în cadrul colectorului (3) gazul este stropit cu apă amoniacală caldă, prin ajutajele (7), în scopul răcirii de la 750 - 800°C la circa 85 - 90°C. Intrucît temperatura gazului se menţine deasupra punctului de rouă (78-85°C) nu are loc condensarea vaporilor de apă din gaz, ci dimpotrivă o vaporizare parţială a apei de stropire, care provoacă răcirea şi condensarea parţială a grudonului (50-60 %).

După colector, gazul brut conţine deci cantităţi mari de vapori de apă şi cantităţi apreciabile de gudron (40-50%); condensarea apei şi a gudronului rămas se realizează prin răcirea, în continuare, a gazului pînă la 25-30°C. Această operaţie denumită răcire primară se poate realiza fie folosind răcirea

directă (turnuri de spălare sau scrubere), fie cea indirectă (răcitoare tubulare). Răcirea directă prezintă avantajul unei mari eficiențe a răcirii și o îndepărtare avansată a gudronului, însă prezintă și marele dezavantaj că, rezultă cantități mari de ape impurificate (cu fenoli, gudroane, hidrogen sulfurat și amoniac), iar cheltuielile necesare pentru denocivizarea acestora, înaintea deversării în rîuri, sînt mari. Din aceste motive, la cocseriile moderne se utilizează numai răcirea indirectă, folosind, în special, răcitoare intensive cu țevi orizontale (fig. I.15).

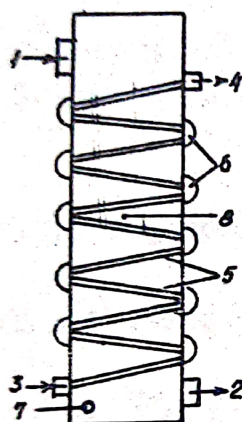


Fig. I.15 Răcitor intensiv cu țevi orizontale.
1-intrarea gazului; 2-ieșirea gazului; 3-intrarea apei de răcire ; 4-ieșirea apei; 5-fascicol de țevi; 6-comunicații între țevi; 7-ieșirea condensului (gudron + ape amoniacale).

Gazul brut, care iese din răcitor, întrucît mai conține 2-5 g gudron/m^{3}N gaz sub formă de picături fin dispersate, este trecut la purificare în degudronatoare mecanice (tip Pelouse - turnuri cu șicane sau site perforate) sau în electrofiltre. In cocseriile moderne se utilizează numai electrofiltre deoarece acestea realizează grade avansate de purificare (sub 0,01 g gudron/m^{3}N gaz purificat).

Condensatul separat în colector, răcitor și electrofiltru, este unit într-o conductă comună și trimis la decantare pentru a separa gudronul de apele amoniacale. Randamentul în gudron este de 2 - 4 % față de șarja supusă cocsificării

<u>Prelucrarea gudronului.</u>

Gudronul brut este un lichid viscos, de culoare neagră, cu miros specific; are umiditatea de maxim 5 %, densitatea la 20^{o}C, este cuprinsă între 1,15 - 1,25 Kg/m^3; viscozitatea la 100^{o}C, este de 1 - 2^{o}E, iar căldura specifică medie (25-210^{o}C), de 0,524 Kcal/Kg.grd.

Compoziția chimică a gudronului de cărbune este foarte complexă și din acest motiv o analiză completă nu s-a realizat

încă; se consideră că are peste 10.000 componenţi, dintre care pînă în prezent s-au identificat şi izolat circa 350. S-au izolat compuşi din următoarele grupe :

a) hidrocarburi parafinice, olefinice şi acetilenice;

b) hidrocarburi aromatice : benzen şi omologi, naftalină, metil-naftalină, antracen, fenantren, fluoren, difenil, crisen, acenaften etc;

c) derivaţi oxigenaţi : fenol, crezoli, xilenoli ;

d) derivaţi cu azot : piridină, chinolină, carbazol, indol, pirol etc.;

e) derivaţi cu sulf : tiofen, tiotoluen, sulfuri şi disulfuri.

Datorită compoziţiei sale complexe, din gudron nu se pot separa direct produse pure, ci prelucrarea sa necesită următoarele operaţiuni principale :

- deshidratare ;
- rectificare cu separarea fracţiunilor principale pe grupe de componenţi ;
- separarea unor conponenţi în stare pură, din fiecare fracţiune.

Deshidratarea gudronului.

Apa formează cu gudronul emulsii stabile, datorită cărui fapt picăturile de apă reţinute de gudron, în timpul prelucrării acestuia, determină formarea unei spume abundente, care provoacă mari greutăţi în tehnică ; de aceea este absolut necesară o deshidratare prealabilă a gudronului. Aceasta se poate face prin mai multe metode dintre care cea mai răspîndită este deshidratarea prin evaporare. In acest scop, gudronul este preîncălzit la circa 150°C într-un cuptor tubular, apoi este trecut într-un evaporator, unde se separă vaporii de apă şi componenţii cu punct de fierbere scăzut. După condensare, apa se separă de fracţiunea uşoară pe baza diferenţei de densitate.

Distilarea gudronului.

In prezent, în majoritatea întreprinderilor, distilarea gudronului se efectuează pe principiul vaporizării în echilibru, folosind instalaţii prevăzute cu un cuptor tubular (1), două coloane de rectificare (2) şi un evaporator (3) pentru deshidratarea gudronului (fig. I.16).

Scanned with OKEN Scanner

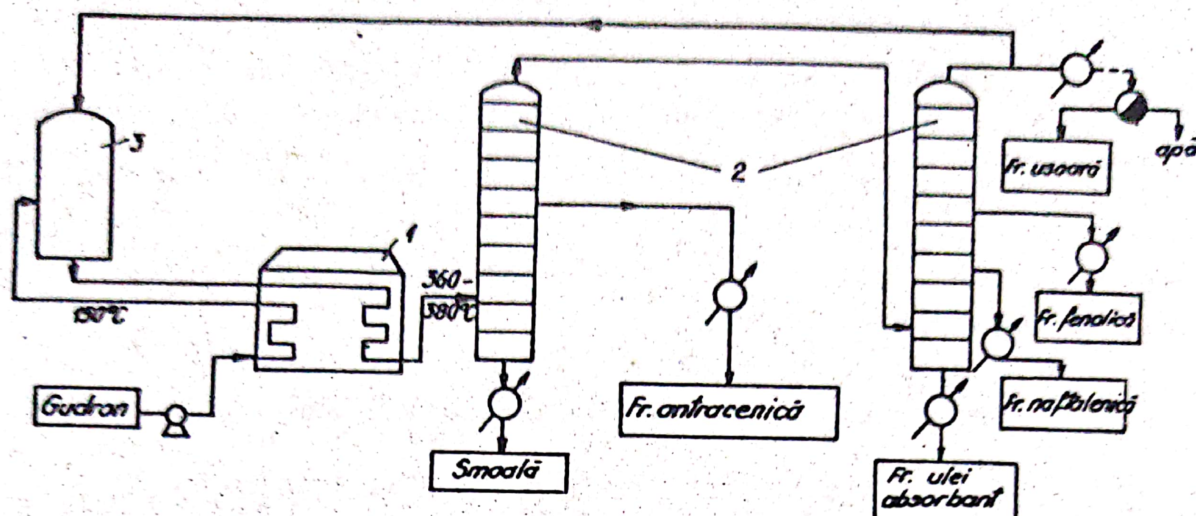


Fig. I.16 Deshidratarea şi distilarea gudronului.

Fracţiunile obţinute prin distilarea gudronului sînt prezentate în tab. I.9.

Tab. I.9 Distilarea fracţionată a gudronului (cocseria Hunedoara).

Nr. crt.	Denumirea fracţiunii	Intervalul de temperatură la distilare, °C	Randamentul fracţiunii, %
1.	Fracţiune uşoară	>170	0,5 - 0,8
2.	Fracţiune fenolică	170 - 230	6 - 8
3.	Fracţiune naftalenică	230 - 280	10 - 13
4.	Fracţiune ulei absorbant	280 - 310	5 - 6
5.	Fracţiune antracenică	310 - 360	19 - 21
6.	Reziduu (smoală)	temp.de înmuiere 70 - 80	55 - 58

Productivitatea instalaţiilor de distilare tubulară este de circa 200 - 400 t/ 24 ore.

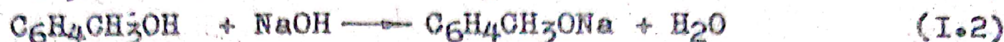
Separarea componenţilor principali din fiecare fracţiune.

1) Uleiul uşor, deoarece conţine un procent ridicat de benzen se trimite în secţia de prelucrare a benzenului brut.

2) Fracţiunea fenolică avînd un conţinut de 30 - 32 % fenoli şi crezoli este folosită pentru separarea acestor compuşi.

In acest scop, după ce se separă prin cristalizare cantitățile de naftalină conținute, fracțiunea respectivă se tratează cu o soluție de hidroxid de sodiu, circa 10 %, la 50°C, cînd au loc următoarele reacții :


$$C_6H_5{-}OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5{-}ONa + H_2O \qquad (I.1)$$


$$C_6H_4CH_3OH + NaOH \longrightarrow C_6H_4CH_3ONa + H_2O \qquad (I.2)$$

Operația se efectuează într-o serie de malaxoare tronconice, prevăzute cu agitator mecanic și manta de încălzire, prin care circulă abur. Se agită 3 - 4 ore, apoi se lasă să decanteze; se separă trei straturi :

- stratul superior format din ulei defenolat ;
- stratul mijlociu, care reprezintă o emulsie de fenolați în ulei;
- stratul inferior, care cuprinde soluția de fenolați și hidroxidul de sodiu în exces.

Stratul inferior se separă și deoarece mai conține încă circa 18 % ulei, este tratat cu vapori de apă pentru antrenarea acestora, apoi soluția de fenolați se descompune cu bioxid de carbon :


$$2\ C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ C_6H_5OH + Na_2CO_3 \qquad (I.3)$$


$$2\ C_6H_4CH_3ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ C_6H_4CH_3OH + Na_2CO_3 \qquad (I.4)$$

Soluțiile de carbonat de sodiu, separate prin decantare, sînt folosite pentru recuperarea hidroxidului de sodiu, necesar în reacțiile (I.1) și (I.2).

Amestecul de fenoli și crezoli astfel obținut, mai conține încă pînă la 25 % fenolați nedescompuși și de aceea se tratează cu acid sulfuric diluat care descompune total fenolații. Amestecul obținut se trimite la coloane de spălare cu apă, uscare și fracționare, unde se separă o fracțiune de fenol și una de crezoli.

Fenolul brut obținut se purifică fie prin rectificare la presiune scăzută, fie prin cristalizare, în prezență de apă, la temperaturi de -10°C.

Pentru separarea izomerilor crezolilor se procedează în modul următor:prin distilare fracționată se separă o-crezolul (p.f. = 193°C), iar m- și p- crezolul se separă prin tratare cu acid sulfuric fumans, cînd se obțin derivații sulfonici respectivi, dintre care acidul p-crezol sulfonic este cristalin, iar acidul m-crezol sulfonic, lichid. Se mai folosește în practică separarea cu ajutorul solvenților selectivi și distilarea


Scanned with OKEN Scanner

azeotropă sau extractivă.

3) Din fracţiunea naftalenică, ca şi din uleiul neutral rezultat la separarea fenolilor se recuperează, în special naftalina. Pentru aceasta fracţiunea respectivă se introduce în vase de cristalizare, unde timp de circa 8 zile cristalizează naftalina brută, care mai reţine pînă la 25 % ulei. Aceasta se separă prin filtrare sau centrifugare, se topeşte, se spală cu o soluţie diluată de sodă şi soluţie concentrată de acid sulfuric şi apoi cu apă caldă, iar produsul rezultat se purifică prin distilare în vid sau prin sublimare.

4) Fracţiunea de ulei absorbant este folosită ca atare drept solvent selectiv chiar în aceeaşi întreprindere, la separarea din gazul de cocserie a benzenului brut.

5) Separarea antracenului, carbazolului, fenantrenului, flourenului etc. Fracţiunea antracenică se caracterizează printr-un număr mare de componenţi care cristalizează deodată, însă în proporţii mici.

Pentru a izola antracenul, se încălzeşte fracţiunea respectivă în retorte închise, timp de 2-3 ore cu hidroxid de sodiu, pentru a distruge compuşii cu azot şi apoi se lasă să cristalizeze la temperatura de 40-50°C.

După cristalizare se filtrează sau se centrifughează, cînd rezultă un ulei greu şi o parte solidă care conţine circa 25 % antracen. Uleiul se distilă şi se lasă să cristalizeze din nou cînd se obţine o masă solidă cu circa 40 % antracen. Produsul solid astfel obţinut, se dizolvă apoi în solvenţi selectivi care solvă majoritatea impurităţilor, dar care este foarte puţin solubil pentru antracen; datorită acestui fapt din soluţie cristalizează antracenul şi carbazolul. Masa solidă separată se solvă în piridină sau acetonă, cînd antracenul cristalizează iar carbazolul rămîne în soluţie. După filtrare rezultă antracen cu o puritate de 65 %, după care o nouă cristalizare şi antrenare cu vapori de apă conduce la obţinerea antracenului comercial, de puritate 80 - 90 %.

Din uleiul greu, separat la cristalizarea antracenului, se pot izola prin distilare fracţionată în vid: fenantren, crisen etc. Aceste hidrocarburi se purifică prin recristalizări repetate.

6) Smoala de gudron se întrebuinţează la pavarea străzilor şi ca liant la brichetarea cărbunilor. Prin distilare frac-

Scanned with OKEN Scanner

ţionată în vid se pot separa: metil-amină, chinoleină, dimetil-piridină, pirol, hidrocarburi aromatice policiclice etc.

I.2.1.4.2. <u>Separarea amoniacului din gazul de cocserie.</u> Din cantitatea totală de azot conţinută în cărbune, în timpul procesului de cocsificare, circa 10-20 % se transformă în amoniac, ceea ce corespunde unei concentraţii de 6-9 g/m^3N de gaz brut.

In a doua jumătate a secolului al XIX-lea şi începutul secolului al XX-lea, separarea amoniacului din gaz avea drept scop principal valorificarea lui ca îngrăşămînt (sub formă de sulfat de amoniu). Incepînd însă, din a doua decadă a secolului al XX-lea dezvoltarea industriei de amoniac sintetic a făcut să dispară interesul economic pentru captarea amoniacului; în prezent, captarea sa este o operaţie neeconomică, fiind impusă numai de cerinţele de coroziune şi de poluare.

Intr-o întreprindere cocsochimică, separarea amoniacului sub formă de sulfat de amoniu, poate fi efectuată prin trei metode :

- <u>Metoda directă</u> : gazul brut de la colector este degudronat în stare caldă şi condus direct la saturatorul cu acid sulfuric pentru reţinerea amoniacului. Deşi metoda este simplă nu s-a extins din cauza dezavantajelor pe care le prezintă: impurificarea sulfatului cu gudron, nu se pot capta bazele piridinice din gaz, coroziune mare a aparaturii.
- <u>Metoda indirectă</u> : constă în reţinerea totală a amoniacului din gaz sub formă de apă amoniacală, care apoi este supusă concentrării şi distilării, în prezenţă de lapte de var. Vaporii de apă şi amoniac rezultaţi sînt trecuţi în continuare la saturator. Metoda prezintă avantajul că produce fie ape amoniacale concentrate, fie sulfat de amoniu, însă necesită o instalaţie complicată şi un consum mare de energie.
- <u>Metoda semidirectă</u> (fig. I.17) este cea mai răspîndită, prezentînd avantajele ambelor metode descrise mai sus.

După cum s-a arătat mai înainte, condensul separat în răcitor, exhaustor şi electrofiltru (1,2,3) este colectat într-o conductă comună, şi separat pe baza diferenţei de densitate în decantorul (4). In apele amoniacale,care reţin circa 40-50 % din amoniacul conţinut în gazul brut, amoniacul se găseşte sub două forme :

- ca amoniac "liber" sau"volatil", dizolvat ca atare în

Fig. I.17 Metoda semidirectă de obţinere a sulfatului de amoniu.

apă sau prins în combinaţii disociabile prin simplă încălzire :

$$(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow 2\ NH_3 + CO_2 + H_2O \qquad (I.5)$$

$$NH_4HCO_3 \longrightarrow NH_3 + CO_2 + H_2O \qquad (I.6)$$

$$(NH_4)_2S \longrightarrow 2\ NH_3 + H_2S \qquad (I.7)$$

$$NH_4CN \longrightarrow NH_3 + HCN \qquad (I.8)$$

- ca amoniac "legat" sau "fix", în combinaţii din care nu poate fi scos decît prin acţiune chimică :

$$2\ NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O \qquad (I.9)$$

$$(NH_4)_2SO + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NH_3 + CaSO_4 + 2H_2O \qquad (I.10)$$

$$(NH_4)_2S_2O_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NH_3 + CaS_2O_3 + 2H_2O \qquad (I.11)$$

$$2\ NH_4CNS + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NH_3 + Ca(CNS)_2 + 2H_2O \qquad (I.12)$$

Datorită acestui fapt, apa amoniacală diluată, de la decantorul (4) este trecută la coloana de distilare (5), unde sub influenţa căldurii şi a hidroxidului de calciu se separă amoniacul.

Gazul brut separat în electrofiltrul (3), avînd o temperatură scăzută, circa 30°C, iar regimul optim de lucru în saturator fiind de 50-60°C, este trecut printr-un preîncălzitor şi înainte de a intra în saturator (6) se uneşte cu amoniacul degajat de la coloana de distilare (5). In saturator gazele barbotînd prin acid sulfuric formează sulfatul de amoniu :

$$2\ NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

$$\Delta H^{o}_{298} = -\ 65,7\ Kcal/mol \qquad (I.13)$$

Scanned with OKEN Scanner

In practică, dat fiind prezența în gazul brut a CO_2, H_2S, HCN, HCNS, precum și diluția acidului sulfuric, căldura reacției este, după A.Eisenberg, de 283,5 Kcal/Kg sulfat.

Pentru o desfășurare normală a procesului de reținere a amoniacului și de separare a cristalelor de sulfat de amoniu este necesară menținerea acidității în saturator, la 6 - 8 %, temperatura de 50-60°C și agitarea soluției.

Cristalele de sulfat de amoniu și o parte din soluția mumă din saturator sînt trecute la un recipient (7) și apoi la centrifugare (8), unde se efectuează nu numai îndepărtarea soluției mume, ci și spălarea cristalelor cu apă caldă în vederea reducerii acidității. Soluția-mumă și apele de spălare sînt reîntoarse în circuit iar sulfatul de amoniu centrifugat se usucă pe un transportor vibrant (9) sau într-un uscător cu strat fluidizat. Condițiile de calitate ale sulfatului de amoniu sînt prezentate în tab. I.10.

Tab. I.10 Condiții de calitate pentru $(NH_4)_2SO_4$

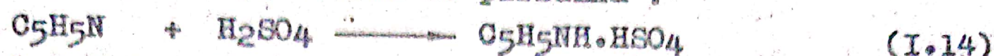
Calitatea	STAS 4721-62
Conținut de N_2,min.%	20,7
Aciditate liberă, max.%	0,2
Umiditate, max. %	1,5
Greutate volumetrică, în vrac,Kg/m³	827 - 899
Culoare	albă,alb-cenușie sau slab gălbuie

In unele cazuri,cînd se urmărește separarea amoniacului și sub formă de ape amoniacale concentrate, vaporii de apă și amoniac care se degajă pe la capul coloanei de distilare (5) sînt trecuți direct la condensare. Apa amoniacală concentrată, produsă la Hunedoara, are următoarea compoziție : NH_3 (16-20 %), CO_2 (circa 100 g/l), H_2S (circa 50 g/l); se livrează uzinelor de sodă.

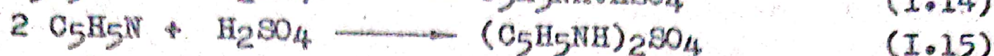
I.2.1.4.3. Separarea bazelor piridinice ușoare.

Din azotul conținut în cărbune, circa 1,5% se găsește în produsele volatile sub formă de baze piridinice. Acești compuși sînt reținuți parțial în gudron (bazale piridinice grele, cu puncte de fierbere peste 160°C), majoritatea însă trec în apa amoniacală diluată (0,2-0,5 g/l) sau rămîn în gaz (0,2-1,1 g/m³N), ca baze piridinice ușoare.

In saturator, piridinele sînt reținute împreună cu amoniacul ca sulfat acid și neutru de piridină :

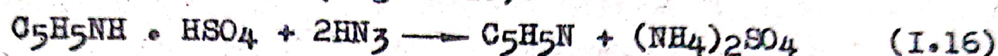


$$C_5H_5N + H_2SO_4 \longrightarrow C_5H_5NH \cdot HSO_4 \qquad (I.14)$$



$$2\ C_5H_5N + H_2SO_4 \longrightarrow (C_5H_5NH)_2SO_4 \qquad (I.15)$$

In condițiile funcționării normale a saturatorului (50-60°C, aciditate 6-8 %) pierderile de piridine în gazul rezultat din saturator sînt minime (5-10 %), iar concentrația piridinelor în soluția-mumă este de 12-15 g/l. Extracția bazelor piridinice reținute în soluția-mumă se realizează prin neutralizarea acesteia cu amoniac (fig. I.18).



$$C_5H_5NH \cdot HSO_4 + 2HN_3 \longrightarrow C_5H_5N + (NH_4)_2SO_4 \qquad (I.16)$$

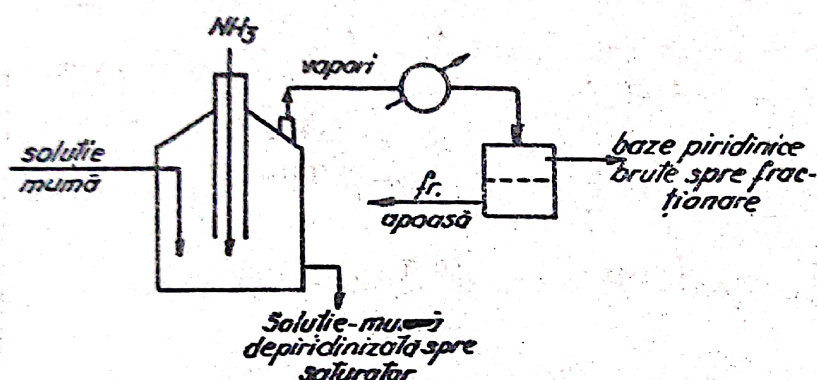


Fig. I.18 Schema extragerii bazelor piridinice ușoare din soluția-mumă rezultată la centrifugarea sulfatului de amoniu.

Fracționarea amestecului de baze piridinice brute este prezentată în tab. I.11.

Tab. I.11 Fracționarea amestecului de baze piridinice.

Compusul	URSS		RFG	
	Temp.de fierbere °C	%	Temp.de fierbere °C	%
Piridină	119	40-45	115	69
α-picolină (2 metil-piridină)	129	12-15	129	3
β-picolină (3 metil-piridină)	144	10-15	143	3,5*
γ-picolină (4 metil-piridină)	145	-	145	1
Lutidine (dimetil-piridine)	144-158	5-10	172	0,6
Colidine (2,4,6 trimetil piridine)	-	-	184	4
Anilină	-	-	238	12
Chinoline	-	15-25	-	-
Reziduuri				

- conţine β-picolină şi 2,6 lutidină;

Compuşii piridinici sînt utilizaţi ca materii prime în industria chimico-farmaceutică (sulfamide,acid nicotinic etc), la obţinerea de antidăunători agricoli, pentru industria de produşi macromoleculari (mase plastice, fibre) etc.

I.2.1.4.4. <u>Separarea şi prelucrarea benzenului brut.</u>

Gazul de cocserie conţine 20-40 g/m^{3}N hidrocarburi aromatice uşoare, constituind aşa numitul benzen brut. Pentru separarea acestuia din gazul brut se pot utiliza următoarele metode :

<u>Comprimarea şi răcirea gazului</u> la temperaturi scăzute; pe această bază au fost studiate mai multe variante (Lenze, Ibing, Linde, Linde-Horpen, Koppers etc.) aplicarea lor fiind rentabilă numai în cazul cînd gazul debenzolat este transportat la mare distanţă şi este necesară o comprimare a acestuia.

<u>Adsorbţia</u> pe cărbune activ sau silicagel; deşi eficientă (randament de debenzolare 95 %) nu a căpătat o răspîndire largă din cauză că necesită o purificare prealabilă avansată a gazului de H_2S, gudron şi naftalină.

<u>Absorbţia în ulei</u> (fig.I.19) este în prezent metoda cea mai răspîndită.

Intrucît, gazul separat în saturatorul de sulfat de amoniu are o temperatură de 50-60°C, iar în procesul de absorbţie sînt necesare temperaturi sub 30°C, acesta este supus unei răciri, denumită răcire finală, care se realizează în scrubere (1) prevăzute cu poliţe. Scruberele au o capacitate de 50.000 m^{3}N/h gaz, înălţimea de 37,5 m, diametrul de 4,5 m, iar debitul de apă pentru stropire de circa 6,5 m^3 pentru 1.000 m^3 gaz/h.

Prin răcire se produce şi o separare de naftalină din gaz; apa cu naftalină este trecută într-un decantor special (2),naftalina separată este apoi trecută la topire (3) şi purificare, iar apa rezultată la decantare, după răcire în turnul (4) este reintrodusă în circuit. Prin răcirea finală,conţinutul de naftalină din gaz scade de la 1-1,2 g/m^{3}N la 0,1-0,2 g/m^{3}N.

Gazul răcit este trecut la instalaţia de absorbţie,formată din 2-3 coloane de absorbţie (5); gradul de debenzolare a gazului fiind de 88-94%. Uleiul saturat cu hidrocarburi benzenice este trecut printr-un schimbător de căldură (6) şi printr-un preîncălzitor (7), pentru a intra în coloana de fracţionare (8) cu o temperatură de 120-125°C. Uleiul debenzolat care rezultă la baza coloanei (8), fiind fierbinte,este trecut prin

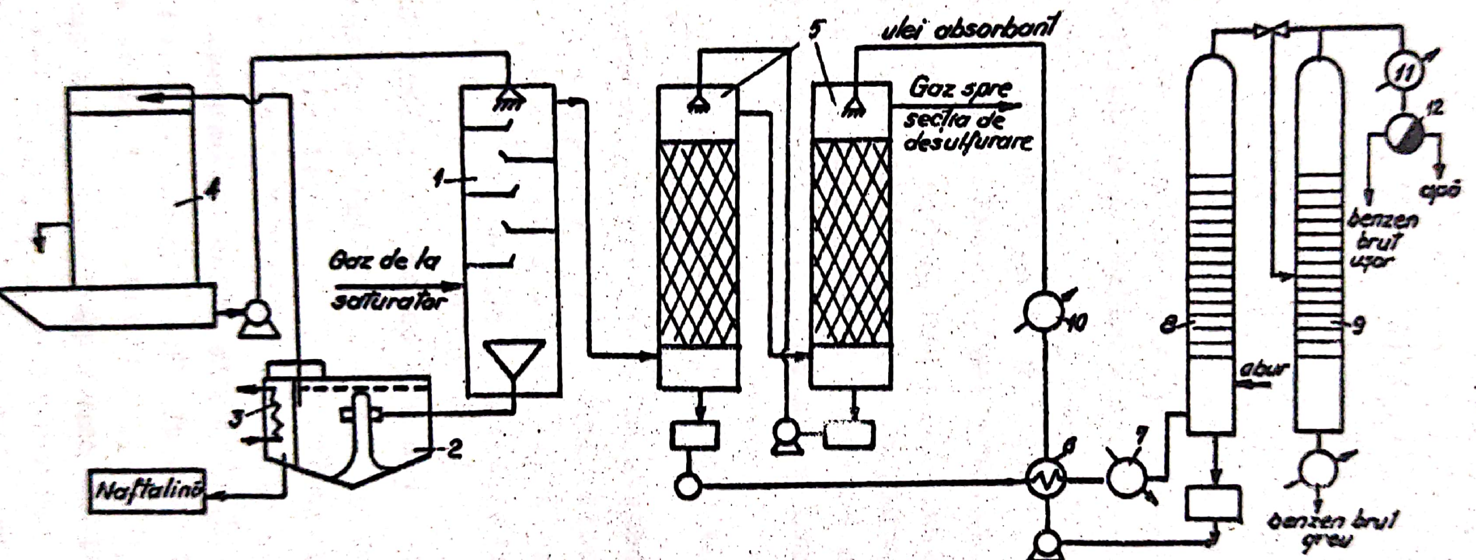


Fig.I.19 Schema unei instalații pentru separarea benzenului din gazul de cocserie, prin absorbție în ulei.

Scanned with OKEN Scanner

schimbătorul de căldură (6) şi printr-un răcitor (10) înainte de a fi reintrodus în circuitul coloanelor de absorbţie (5). Benzenul brut, antrenat cu abur, care se separă la partea superioară a coloanei (8), poate fi trecut fie direct la răcire (11) şi decantare (12), cînd se urmăreşte obţinerea unei simple fracţiuni de benzen brut, fie în coloana de distilare (9) pentru a se obţine două fracţiuni.

Benzenul brut, obţinut în secţia absorbţie-desorbţie a gazelor de cocserie, este un amestec complex de combinaţii chimice; principalii componenţi sînt : benzen (55-75 %), toluen (12-22 %), xileni (2-6 %) şi trimetil benzen (1-5 %), iar sub formă de impurităţi se găsesc : hidrocarburi parafinice, diverse combinaţii nesaturate (ciclopentadienă, stiren, cumaronă, inden), cantităţi reduse de combinaţii cu sulful (CS_2, tiofen), fenoli şi baze piridinice.

Compoziţia benzenului brut nu este constantă; ea depinde de compoziţia cărbunilor supuşi cocsificării şi de condiţiile tehnologice de lucru.

Datorită compoziţiei sale complexe, obţinerea substanţelor individuale din benzenul brut nu este posibilă direct, ci mai întîi acesta este supus unei distilări cînd se obţin următoarele fracţiuni :

- fracţiune de cap (S_2C + hidrocarburi uşoare) . . . . pînă la 95°C
- fracţiune benzenică . . . . 95 - 130°C
- fracţiune toluenică . . . . 130 - 140°C
- fracţiune xilenică . . . . 140 - 160°C
- solvent nafta (reziduu rămas la distilare) -

Pentru a obţine benzen, toluen şi xileni în stare pură, fiecare fracţiune este supusă operaţiei de rafinare cu acid sulfuric şi hidroxid de sodiu şi apoi rectificării.

Prin rafinare, benzenul şi toluenul sînt astfel purificaţi încît să distile în limite restrînse de temperatură (0,5-1°C). Totuşi, în produsele finale mai rămîn urme de impurităţi, în special compuşi cu sulf (CS_2, tiofen). Purificarea avansată de compuşi cu sulful, se face numai cînd condiţiile de utilizare a acestora o cer.

Xilenul comercial este un amestec de cei trei izomeri, în următoarele proporţii : o-xilen 10-25 %, p-xilen 10-25 % şi m-xilen 60 %; ca atare el este utilizat, în special, ca solvent.

Pentru separarea xilenilor între ei se poate folosi metoda fracționării înguste și separarea prin cristalizări fracționate la temperaturi joase; această operație nu se realizează în întreprinderile cocsochimice, ci numai în combinatele petrochimice.

Prin prelucrarea fracțiunii de cap se pot produce fracțiuni concentrate de ciclopentadienă și sulfură de carbon; de asemenea, prin rectificarea ulterioară a solventului nafta se separă două fracțiuni (Nafta I și II) care sînt utilizate ca solvenți selectivi.

Din benzenul brut greu se pot extrage fracțiuni concentrate de inden și cumaronă, folosite la fabricarea rășinilor.

I. 2.1.4.5. Epurarea finală a gazului de cocserie.

Pentru fiecare tonă de cărbuni, se obțin în procesul de cocsificare cîte 300-350 m^3 gaze necondensabile. Aceste gaze datorită compoziției lor (tab. I.12) au o putere calorică mare (4.000-4.500 Kcal/m^3N) și de aceea sînt utilizate în mod obișnuit, drept combustibil casnic sau industrial. Fiind folosit și la încălzirea cuptoarelor de cocsificare mai este cunoscut și sub denumirea de gaz recirculat.

Tab. I.12 Compoziția gazului de cocserie epurat.

Component	% vol.
H_2	57,0
CH_4	24,0
C_nH_m	2,2
CO	5,5
CO_2	2,3
N_2	8,5
O_2	0,5

In prezent, în țările lipsite de gaze naturale, gazul de cocserie este utilizat și ca materie primă în industria chimică; în acest caz, prin metoda condensării fracționate la temperatură scăzută, se separă din gaz următoarele componente : H_2, gaz de sinteză (H_2 + CO), hidrocarburi saturate (CH_4, C_2H_6) și hidrocarburi nesaturate (C_2H_4).

Indiferent de domeniul de utilizare, întrucît gazul de cocserie, în afară de componentele principale, conține și cantități apreciabile de impurități - naftalină, compuși cu sulf și cu azot - este necesară a epurare prealabilă.

Separarea naftalinei.

Gazul de cocserie mai conține circa 0,3 g naftalină/m^3N; îndepărtarea acesteia este necesară, în special, în cazul transportului gazului prin conducte la distanțe mari, cînd depunerile de naftalină, prin sublimare, ar provoca obturarea conductelor. Epurarea se efectuează prin spălarea gazului cu tetralină, ulei antracenic sau ulei solar (o fracțiune de motorină cu interval de distilare 265-350°C), în turnuri prevăzute cu material de umplutură.

Separarea compușilor cu sulf și azot din gazul de cocserie.

In procesul de cocsificare, 20-50 % din sulful conținut în cărbune trece în gazul brut; cea mai mare parte se găsește sub formă de H_2S (4-60 g/m^3N), sulfură de carbon, oxisulfură de carbon, tiofen și mercaptani circa 0,2-0,7 g/m^3N.

Conținutul în HCN în gazul de cocserie este de 0,4-2 g/m^3N reprezentînd 0,5-2 % din azotul cărbunelui.

Indepărtarea compușilor cu sulf și azot este necesară din următoarele considerente :

- La utilizarea gazului de cocserie drept combustibil, combinațiile cu sulf și azot exercită o acțiune corosivă și poluantă.

- In procesele de prelucrare chimică a gazului de cocserie, combinațiile cu sulful sînt otrăvuri puternice pentru catalizatori și totodată înrăutățesc calitatea produselor obținute.

- Recuperarea sulfului ca atare sau sub formă de acid sulfuric îmbunătățește economicitatea fabricării cocsului.

Metodele de epurare folosite pînă în prezent, se pot clasifica în două grupe mari : metode pe cale umedă și metode pe cale uscată.

Metode de epurare pe cale umedă.

Se bazează pe absorbția sau chemosorbția compușilor cu sulf sau cu azot în gaz, în soluții alcaline sau neutre, urmată de desorbția acestora prin suflare de aer, ridicarea temperaturii, sau reducerea presiunii.

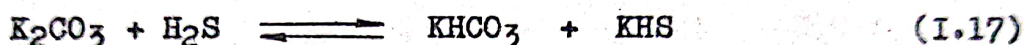
In general, metodele de epurare pe cale umedă se caracterizează printr-o eficiență relativ scăzută (grad de desulfurare 60-90 %), totuși, sînt larg utilizate în tehnică, întrucît permit sulfului să fie recuperat sub diferite forme și necesită o

Scanned with OKEN Scanner

aparatură simplă ce poate fi uşor automatizată.

Dintre metodele folosite, cea mai largă răspîndire o au : metoda cu soluţii de carbonaţi alcalini, metoda cu baze organice, cu soluţii arseno-sodice, cu soluţii de polisulfură de amoniu şi cu alcool metilic.

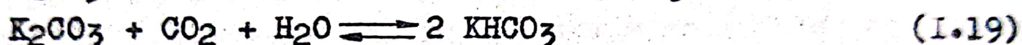
<u>Metoda cu soluţii de carbonaţi alcalini</u> se aplică în practică în diferite variante tehnologice sau constructive (procedeul Bonfield, Scabord, Petit, Koppers, Giprokoks etc). In general, această metodă se bazează pe spălarea gazului, în diverse tipuri de scrubere, la temperaturi de 20-25°C, presiuni de 7-140 at, cu o soluţie de carbonat de potasiu sau sodiu (conc. 1-3 %), cînd au loc următoarele reacţii :



$$K_2CO_3 + H_2S \rightleftharpoons KHCO_3 + KHS \quad (I.17)$$



$$K_2CO_3 + HCN \rightleftharpoons KCN + KHCO_3 \quad (I.18)$$

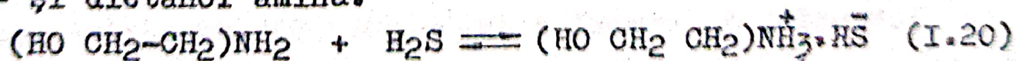


$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\ KHCO_3 \quad (I.19)$$

Soluţia care se scurge din scruber este regenerată prin încălzire în vid sau suflare de aer. Gradul de desulfurare realizat este de 60-85 %. Se aplică şi la noi în ţară, la cocseria de la Reşiţa, folosind soluţii de carbonat de sodiu.

In ultimul timp s-a pus la punct şi o altă variantă a acestei metode care foloseşte săruri de potasiu ale acizilor metil-amino-propionic şi dimetil-amino-acetic (procedeul Alkozid); această soluţie activează atît prin grupele aminice cît şi prin alcaliile conţinute.

<u>Metoda cu baze organice</u> foloseşte drept solvent selectiv amestec de etanolamine (procedeul Adip), carbonatul propilenei (procedeul Fluorsolvent) sau diglicol amina - DGA (procedeul Economin). Cel mai răspîndit (în peste 130 de întreprinderi) este procedeul Adip care utilizează o soluţie apoasă (25-50 %) de mono- şi dietanol amină.



$$(HO\ CH_2\text{-}CH_2)NH_2 + H_2S \rightleftharpoons (HO\ CH_2\ CH_2)N\overset{+}{H}_3 \cdot H\overset{-}{S} \quad (I.20)$$



$$(HO\ CH_2\text{-}CH_2)_2NH + H_2S \rightleftharpoons (HO\ CH_2\ CH_2)_2N\overset{+}{H}_2 \cdot H\overset{-}{S} \quad (I.21)$$

La temperaturi de 25°C echilibrul este complet deplasat spre dreapta, iar la temperaturi de 100-125°C echilibrul este deplasat spre stînga.

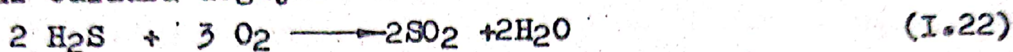
Această metodă se aplică cu rezultate bune, în special, la desulfurarea gazelor cu un conţinut ridicat de CO_2, în cazul cărora metodele cu carbonaţi alcalini sînt neindicate.

Hidrogenul sulfurat, rezultat prin desorbţie, atît în metoda cu carbonaţi alcalini cît şi în cea cu etanol-amine, este

Scanned with OKEN Scanner

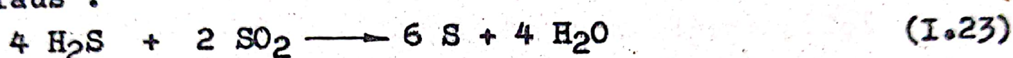
prelucrat în continuare pentru a fi transformat în sulf elementar (în majoritatea cazurilor) sau în acid sulfuric. Obţinerea sulfului se poate realiza prin procedeul Claus, care, în principiu, constă în oxidarea incopletă a hidrogenului sulfurat în prezenţă de catalizator (bauxită) într-un procedeu în două etape :

1) - Circa 1/3 din cantitatea de hidrogen sulfurat este arsă, iar căldura degajată este folosită la obţinerea aburului :



$$2\ H_2S + 3\ O_2 \longrightarrow 2SO_2 + 2H_2O \qquad (I.22)$$

2) - Gazele de reacţie răcite la 200-300°C, se amestecă cu restul de 2/3 din cantitatea de H_2S şi se introduc în reactorul Claus :

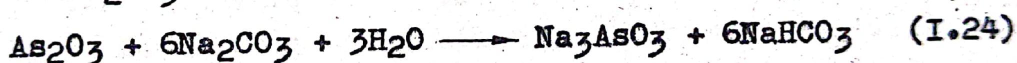


$$4\ H_2S + 2\ SO_2 \longrightarrow 6\ S + 4\ H_2O \qquad (I.23)$$

Sulful rezultat are o puritate ridicată (99,9 %), randamentul procesului este bun (90 %), iar economicitatea procesului este îmbunătăţită prin producere de abur (2 t abur/1 t sulf).

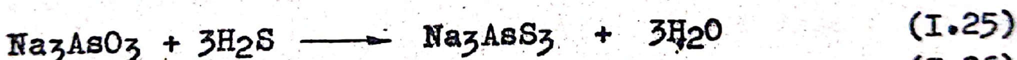
<u>Metoda cu soluţii arseno-sodice</u> (procedeul Thylox) cuprinde următoarele etape :

- Prepararea soluţiei de arsenit de sodiu prin dizolvarea As_2O_3 şi a Na_2CO_3 în apă :

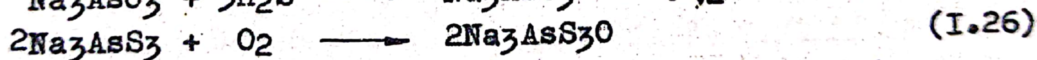


$$As_2O_3 + 6Na_2CO_3 + 3H_2O \longrightarrow Na_3AsO_3 + 6NaHCO_3 \qquad (I.24)$$

- Maturarea soluţiei prin formarea oxitioarseniatului de sodiu :

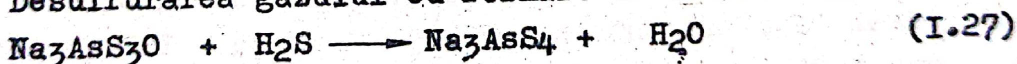


$$Na_3AsO_3 + 3H_2S \longrightarrow Na_3AsS_3 + 3H_2O \qquad (I.25)$$



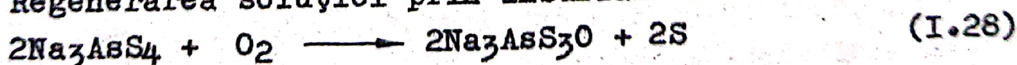
$$2Na_3AsS_3 + O_2 \longrightarrow 2Na_3AsS_3O \qquad (I.26)$$

- Desulfurarea gazului cu formare de tioarseniat :



$$Na_3AsS_3O + H_2S \longrightarrow Na_3AsS_4 + H_2O \qquad (I.27)$$

- Regenerarea soluţiei prin insuflare de aer :



$$2Na_3AsS_4 + O_2 \longrightarrow 2Na_3AsS_3O + 2S \qquad (I.28)$$

Intrucît, în timpul acestor operaţii, datorită reacţiilor secundare, se formează tiosulfat şi rodanuri, care măresc viscozitatea soluţiei şi diminuează gradul de desulfurare a gazului, o parte din soluţia regenerată este scoasă periodic din circuit (concentraţia maximă admisă pentru tiosulfat este de 250-300 g/l) şi trecută la neutralizare cu scopul recuperării arsenului care se precipită ca sulfură. Avînd în vedere marea toxicitate a compuşilor cu arsen, soluţia rezultată la filtrare, înainte de a fi trecută la canalizare este purificată prin tratare cu $FeSO_4$ şi Na_2CO_3, care reţin ultimile urme de arsen

Scanned with OKEN Scanner

sub formă de complecşi insolubili (fig. I.20).

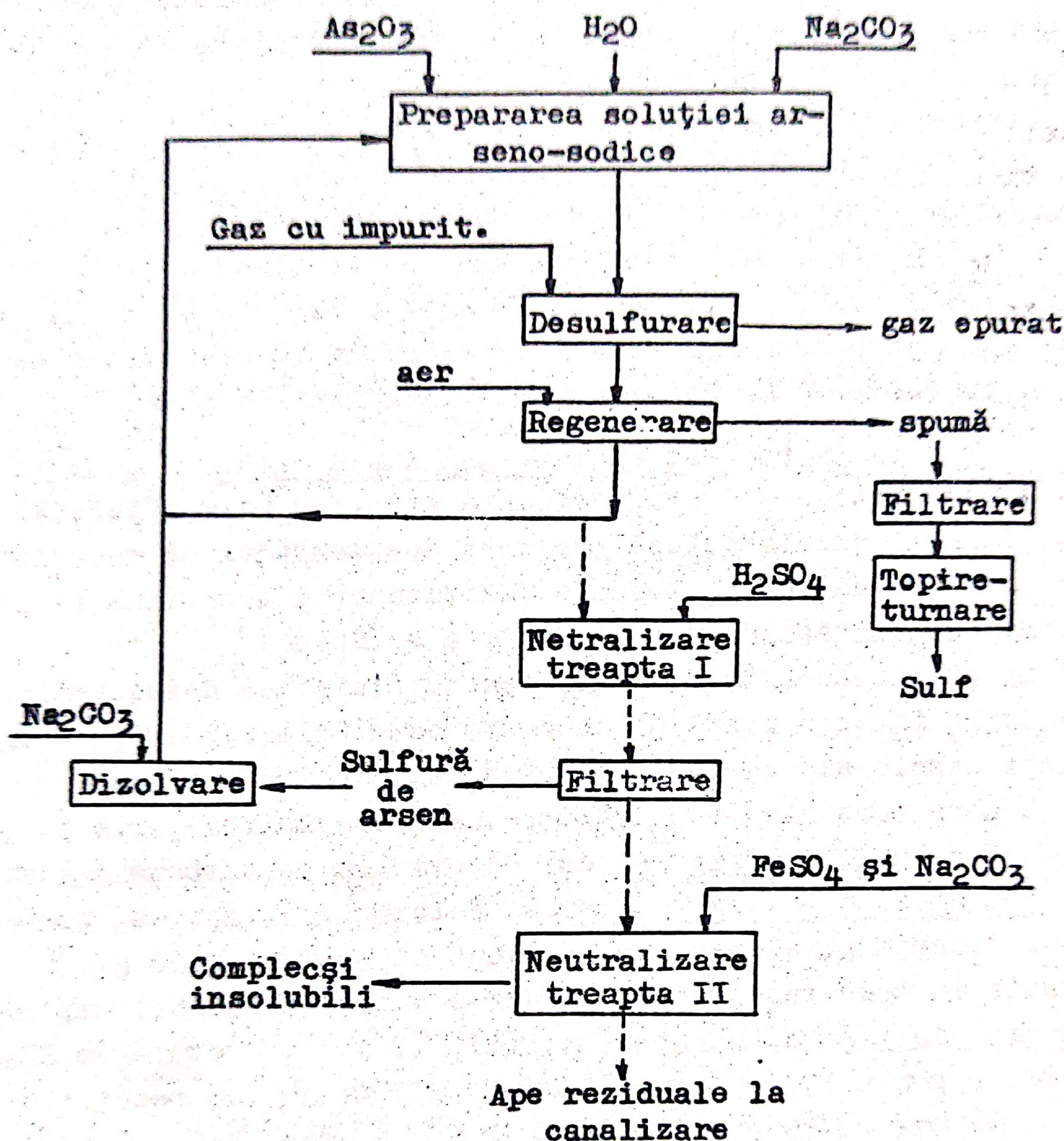


Fig. I.20 Fluxul tehnologic al metodei de epurare arseno-sodică.

Metoda duce la un grad de desulfurare de circa 90 %, iar la noi în ţară este aplicată la cocseria de la Hunedoara.

Metoda cu soluţie de polisulfură de amoniu reprezintă o metodă specifică pentru decianurarea gazului şi se aplică, prin spălarea gazului brut, înainte de a fi trecut la secţia de separare a amoniacului :



$$(NH_4)_2S_n + NH_3 + HCN \longrightarrow (NH_4)_2S_{n-1} + NH_4CNS \qquad (I.29)$$

Soluţia de spălare se recirculă la turnul de absorbţie,

Scanned with OKEN Scanner

pînă la obţinerea unei concentraţii de 80 g NH_4CNS/l, iar apoi este trecută la filtrare şi evaporare în vacuum, în scopul obţinerii rodanurii cristalizate, care este utilizată la fabricarea tioureei.

Gradul de decianurare este de 70-100 %.

<u>Metoda cu alcool metilic</u> (procedeul Rectisol) prezintă avantajul că realizează şi îndepărtarea compuşilor organici ai sulfului (CS_2, COS, RSH, tiofen), însă necesită condiţii mai dificile de lucru (-60°C), de aceea este utilizată numai în cazul în care este necesară o purificare avansată (la folosirea gazului de cocserie ca materie primă în industria chimică).

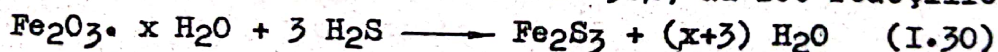
Metode de epurare pe cale uscată.

Aceste metode se caracterizează printr-o mare eficienţă a desulfurării gazelor, însă prezintă dezavantajul că necesită o aparatură voluminoasă, impun o funcţionare discontinuă şi limitează posibilităţile de recuperare a sulfului.

Se utilizează, în general, pentru finisarea desulfurării în cazurile în care gazul de cocserie este utilizat drept combustibil casnic sau ca materie primă în industria chimică.

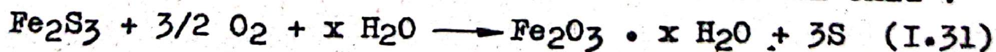
Dintre metodele de epurare pe cale uscată fac parte : procedeul cu oxizi de fier şi cel de oxidare pe cărbune activ.

<u>Procedeul cu oxizi de fier</u> se foloseşte cu succes, pentru purificarea gazelor cu un conţinut de sulf de 1-10 g/m³N şi constă în trecerea gazelor printr-o serie de turnuri umplute cu oxid de fier hidratat (limonit), la o temperatură de 28-30°C şi la o umiditate a masei de minim 30%; au loc reacţiile:



$$Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O + 3\,H_2S \longrightarrow Fe_2S_3 + (x+3)\,H_2O \qquad (I.30)$$

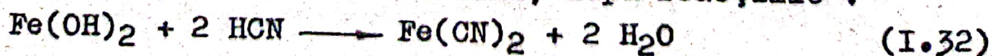
Deoarece cu timpul oxizii de fier se epuizează, încărcătura turnurilor se supune regenerării prin umezire şi tratare cu un curent de aer; sulfura ferică trece din nou în oxid :



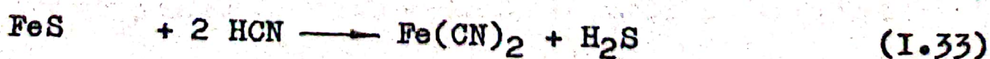
$$Fe_2S_3 + 3/2\,O_2 + x\,H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O + 3S \qquad (I.31)$$

Sulful rezultat prin regenerare se acumulează în masa epurantă; cînd concentraţia sa este de circa 50 %, aceasta se consideră epuizată şi este înlocuită. In unele ţări, sulful este recuperat prin extracţie cu sulfură de carbon.

Concomitent cu reţinerea hidrogenului sulfurat din gaze se îndepărtează şi acidul cianhidric, după reacţiile :



$$Fe(OH)_2 + 2\,HCN \longrightarrow Fe(CN)_2 + 2\,H_2O \qquad (I.32)$$

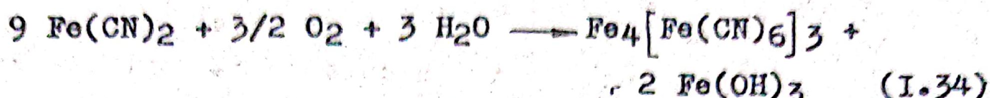


$$FeS + 2\,HCN \longrightarrow Fe(CN)_2 + H_2S \qquad (I.33)$$

Scanned with OKEN Scanner

care sînt favorizate de prezența amoniacului.

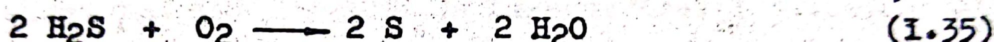
La regenerare, cianura de fier se oxidează formînd ferocianura ferică (albastru de Berlin) :



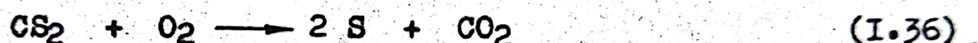
$$9\ Fe(CN)_2 + 3/2\ O_2 + 3\ H_2O \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 2\ Fe(OH)_3 \quad (I.34)$$

Prin epurarea uscată se reduce total, conținutul de hidrogen sulfurat din gaze și circa 10 % din cantitatea de acid cianhidric. Metoda este larg utilizată, nu numai în întreprinderile cocsochimice, ci și la epurarea gazelor naturale sau a celor de rafinărie.

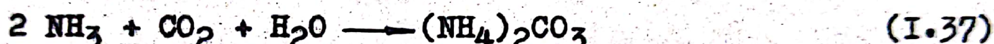
Procedeul cu cărbune activ se bazează pe efectul catalizator al cărbunelui la oxidarea H_2S și a S_2C, în prezența NH_3 și a O_2 din gaze. Procesul se realizează la 40^oC, conform reacțiilor :



$$2\ H_2S + O_2 \longrightarrow 2\ S + 2\ H_2O \quad (I.35)$$

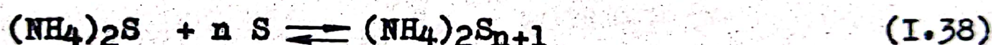


$$CS_2 + O_2 \longrightarrow 2\ S + CO_2 \quad (I.36)$$



$$2\ NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 \quad (I.37)$$

Sulful depus în porii cărbunelui activ se extrage prin spălare cu sulfură de amoniu :



$$(NH_4)_2S + n\ S \rightleftharpoons (NH_4)_2S_{n+1} \quad (I.38)$$

La încălzire cu abur, la 125 C, polisulfura se descompune punînd în libertate sulf.

I. 2.2. Oxidarea parțială a cărbunilor (gazeificare).

Oxidarea parțială a cărbunilor reprezintă un proces termochimic care are drept scop transformarea combustibilului solid în combustibil gazos. Totodată, acest proces constituie prima treaptă a prelucrării chimice a cărbunelui, întrucît se poate obține gazul de sinteză ($CO + H_2$) care este materia primă de bază în fabricarea multor produse: benzină sintetică, amoniac, alcool metilic și alcooli superiori, acid formic și oxalic etc. Deoarece, însă, în prezent în industria chimică, gazul de sinteză se obține în cantitatea cea mai mare prin prelucrarea gazelor naturale (a gazului metan) acest mod de valorificare va fi discutat în capitolul al III-lea, iar în cadrul acestui subcapitol ne vom referi numai la valorificarea sub formă de combustibil.

In oxidarea parțială a cărbunilor, drept agent de gazeificare se folosește aerul, vaporii de apă, oxigenul sau amestecuri

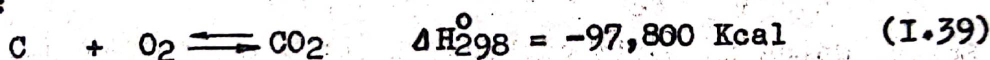
între acestea, iar ca materie primă se pot folosi toate varietățile de cărbuni naturali sau artificiali, condițiile principale fiind ca materia primă să conțină cît mai puține materii volatile și să nu se aglomereze.

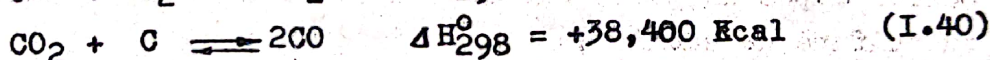
Aparatele în care se realizează gazeificarea cărbunelui solid sînt denumite gazogene sau generatoare de gaz.

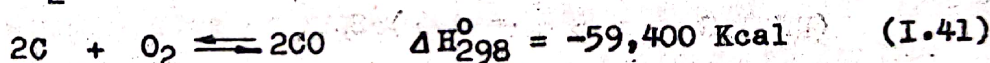
De natura agentului de gazeificare depinde atît compoziția gazului obținut, cît și denumirea acestuia: gaz de aer, gaz de apă, gaz mixt etc. Se folosește uneori pentru gazul de aer și denumirea de gaz sărac, iar pentru gazul obținut, folosind ca agent de gazeificare un amestec de oxigen și vapori de apă, supergaz.

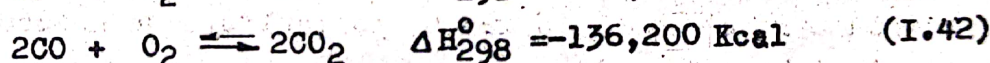
I.2.2.1. <u>Gazeificarea cu aer (gaz de aer).</u>

La gazeificarea cărbunelui în prezența aerului carbonul din combustibil reacționează cu oxigenul din aer conform reacțiilor :


$$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2 \qquad \Delta H^0_{298} = -97{,}800 \text{ Kcal} \qquad (I.39)$$


$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO \qquad \Delta H^0_{298} = +38{,}400 \text{ Kcal} \qquad (I.40)$$


$$2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO \qquad \Delta H^0_{298} = -59{,}400 \text{ Kcal} \qquad (I.41)$$


$$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 \qquad \Delta H^0_{298} = -136{,}200 \text{ Kcal} \qquad (I.42)$$

Ca rezultat al procesului se formează întotdeauna un amestec de CO și CO_2 al cărui raport în gaz este determinat de echilibrul reacției (I.40).

Notînd cu <u>p</u> presiunea totală a amestecului și cu <u>x</u> numărul de moli de CO_2 transformați, se obține pentru constanta de echilibru următoarea relație :

$$K_p = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{4xp}{1-x^2} \qquad (I.43)$$

de unde :

$$x = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{4p}{K_p}}} \qquad (I.44)$$

Valoarea procentului de oxid de carbon este :

$$CO\ \% = \frac{2x}{1+x} \cdot 100 \qquad (I.45)$$

iar valoarea procentului de bioxid de carbon va fi :

$$CO_2\ \% = 100 - CO\% = 100 - (2x/1+x) \cdot 100 \qquad (I.46)$$

Scanned with OKEN Scanner

Folosind pentru determinarea valorilor constantei de echilibru, K_p, în funcţie de temperatură relaţia simplificată, dată de Boudouard :

$$\ln K_p + \frac{42000}{2T} - 21,4 = 0 \qquad (I.47)$$

în tab. I.13 se prezintă compoziţia amestecului gazos la echilibru, la presiunea atmosferică, iar în fig. I.21 variaţia compoziţiei la echilibru în funcţie de temperatură şi presiune.

Tab. I.13 Compoziţia amestecului gazos la starea de echilibru a reacţiei $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$

Temperatura, °C	CO, % vol.	CO_2, % vol
445	0,6	99,4
550	10,7	89,3
650	39,8	60,2
800	93,0	7,0
925	96,0	1,0

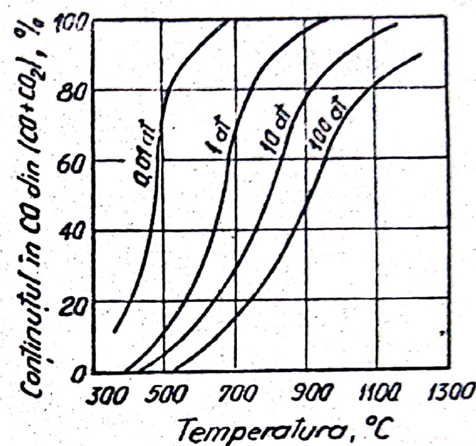


Fig. I.21 Compoziţia amestecului de CO + CO_2, în funcţie de presiune.

Din datele prezentate se constată că sub temperatura de 650°C în amestecul de reacţie se găsesc cantităţi apreciabile de CO_2, iar la temperaturi peste 1.000°C echilibrul reacţiei este complet deplasat spre dreapta (se formează numai CO). Totodată desfăşurarea procesului va fi influenţată, în principal, de cinetica reacţiei.

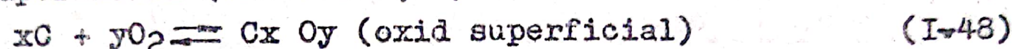
Procesul de gazeificare fiind un proces eterogen, viteza reacţiilor va depinde, pe de o parte de viteza reacţiilor chimice între carbonul din combustibil şi agentul de gazeificare şi pe de altă parte de viteza de transport a gazelor la suprafaţa cărbunelui şi a produselor de reacţie de la suprafaţa cărbunilor, prin difuzie moleculară sau turbulentă. După cum influenţa preponderentă va fi a vitezei reacţiei chimice sau a difuziei asupra vitezei totale de gazeificare, aceasta se va efectua fie în regim cinetic fie prin difuzie. Procesul decurge în funcţie de temperatură astfel: pînă la temperatura de 900°C

reacţiile de gazeificare decurg după legile cineticii chimice-viteza de reacţie creşte mult odată cu creşterea temperaturii; la temperaturi peste 1.000°C gazeificarea este limitată de viteza de difuzie.

După cum indică I.P.Maukplenov şi colaboratori, reacţia dintre oxigen şi carbonul din combustibil poate fi considerată ca avînd loc în mai multe etape :

- oxigenul este mai întîi adsorbit pe suprafaţa particulei de combustibil;

- oxigenul adsorbit reacţionează cu carbonul şi dă un compus superficial (chemosorbţie) :



$$xC + yO_2 \rightleftharpoons Cx\ Oy \text{ (oxid superficial)} \qquad (I.48)$$

- sub influenţa căldurii, oxidul superficial se descompune şi dă oxid şi bioxid de carbon :



$$Cx\ Oy \longrightarrow nCO + mCO_2 \qquad (I.49)$$

- oxizii formaţi sînt desorbiţi de pe suprafaţa cărbunelui;

- produsele de reacţie difuzează în faza gazoasă.

In decursul gazeificării se formează o oarecare diferenţă de concentraţie între oxigenul care se găseşte în amestecul gazos şi cel care se găseşte la suprafaţa particulei de cărbune; graţie acestei diferenţe, noi cantităţi de oxigen vor putea difuza spre suprafaţa solidă.

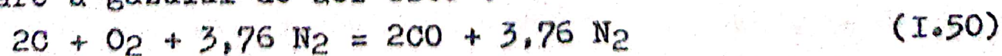
Dintre factorii tehnologici care influenţează asupra vitezei de gazeificare, cei mai importanţi sînt :

- Reactivitatea cărbunelui, care depinde de natura acestuia, de conţinutul de umiditate şi cenuşă şi de comportamentul său fizic în decursul tratamentului termic.

- Suprafaţa de contact dintre cele două faze, care este determinată de gradul de mărunţire a cărbunelui.

- Timpul de contact - echilibrul se stabileşte cu atît mai repede cu cît temperatura este mai înaltă.

Avînd în vedere faptul că agentul de gazeificare este aerul, care conţine 21 % O_2 şi 79 % N_2 (în volume), respectiv la 1 mol de oxigen corespund 3,76 moli de azot, ecuaţia totală de formare a gazului de aer este :



$$2C + O_2 + 3{,}76\ N_2 = 2CO + 3{,}76\ N_2 \qquad (I.50)$$

Deci teoretic, compoziţia gazului de aer corespunde la :

$$CO\ \% = \frac{2}{2+3{,}76} \cdot 100 = 34{,}7$$

Scanned with OKEN Scanner

$$N\ \% = \frac{2}{2+3,76} \cdot 100 = 65,3$$

iar randamentul specific, V_t, al gazului este :

$$V_t = \frac{22,4(2+3,76)}{2.12} = 5,38\ m^3N/Kg\ C$$

Stiind că 1 Kg carbon cînd arde cedează o cantitate de căldură egală cu :

$$Q_c = \frac{97800}{12} = 8150\ Kcal/Kg$$

iar puterea calorică a gazului, calculată pe baza reacției I.41 este :

$$Q_g = \frac{136.200}{5,76.22,4} = 1055\ Kcal/m^3N$$

se poate deduce randamentul termic, η_g, al gazeificării :

$$\eta_g = \frac{Q_g \cdot V_t}{Q_c} .100 = \frac{1055.\ 5,38}{8150} .\ 100 = 69,6\ \%$$

Prin urmare, la gazeificarea combustibilului cu un curent de aer, circa numai 2/3 din căldura latentă a combustibilului poate trece în gaz sub formă de căldură chimică combinată. Totodată, se produc mari pierderi de căldură sensibilă, întrucît gazul iese din generator cu temperatura de 800-900°C.

In practică, compoziția gazului de aer variază sensibil de aceea a gazului teoretic:

CO	24-34 %	componenți principali
N_2	54-70 %	
CO_2.	1-17 %	
H_2	1-7 %	
CH_4.	1-3 %	

depinzînd în mare măsură de calitatea cărbunelui și de condițiile tehnologice ale gazeificării.

Avînd o putere calorică mică (800-1.000 Kcal/m^3N) și un randament termic al gazeificării redus, în prezent obținerea gazului de aer și domeniile sale de utilizare sînt limitate.

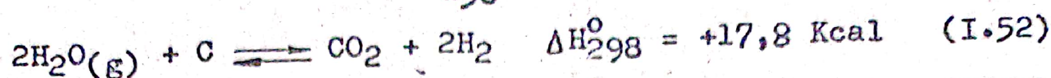
I.2.2.2. Gazeificarea cu vapori de apă (gaz de apă).

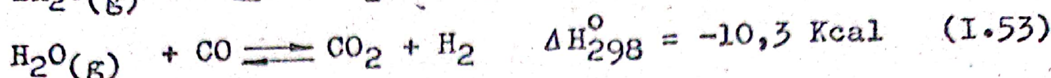
Dacă printr-un strat de cărbune incandescent se introduc vapori de apă, aceștia se vor descompune conform reacțiilor:



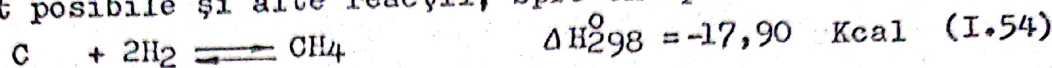
$$H_2O(g) + C \rightleftharpoons CO + H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = +28,18\ Kcal \quad (I.51)$$

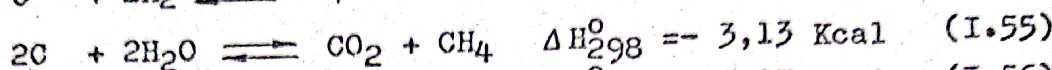
Scanned with OKEN Scanner

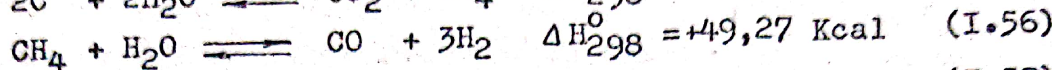

$2H_2O_{(g)} + C \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = +17,8$ Kcal (I.52)

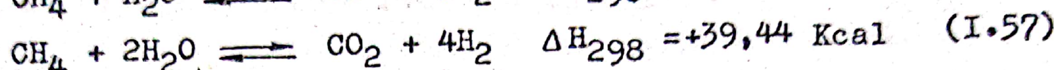

$H_2O_{(g)} + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -10,3$ Kcal (I.53)

Mai sînt posibile și alte reacții, spre exemplu :


$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 \qquad \Delta H^o_{298} = -17,90$ Kcal (I.54)


$2C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + CH_4 \qquad \Delta H^o_{298} = -3,13$ Kcal (I.55)


$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = +49,27$ Kcal (I.56)


$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2 \qquad \Delta H_{298} = +39,44$ Kcal (I.57)

Pe baza calculelor termodinamice efectuate s-a stabilit că la temperaturi pînă la 700°C, valoarea constantei de echilibru pentru reacția (I.51) :

$$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p^2_{H_2}}{p_{H_2O}}$$

este mai mică decît valoarea constantei de echilibru a reacției (I.52) :

$$K_p = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p^2_{H_2O}}$$

și invers la temperaturi mai ridicate: deci la temperaturi sub 700°C este favorizată termodinamic formarea CO_2, iar peste 700°C a CO.

După Reinders, în funcție de temperatură, se obțin valorile prezentate în fig. I.22.

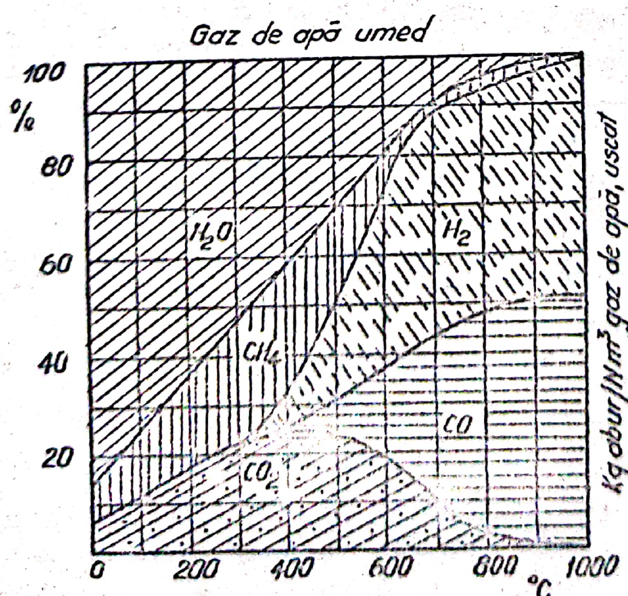


Fig. I.22 Compoziția de echilibru a gazului de apă (după Reinders).

La temperaturi joase se formează de preferință CO_2 și CH_4, la temperaturi mijlocii CO_2 și H_2, iar la temperaturi înalte CO și H_2.

Reacțiile principale de formare ale gazului de apă fiind endotermice, căldura necesară desfășu-

Scanned with OKEN Scanner

rării procesului se realizează prin arderea unei părţi din cărbune, deci procedeul de obţinere a gazului de apă este un procedeu periodic, care constă în insuflarea alternativă în gazogen a aerului şi a vaporilor de apă. In perioada de insuflare a aerului au loc reacţiile de ardere (reacţii exotermice), iar căldura degajată se acumulează în masa de cărbune, deci temperatura se ridică. In perioada de insuflare a vaporilor de apă, pe măsură ce are loc formarea gazului de apă, temperatura masei de cărbune scade şi deci viteza procesului se diminuează, încetînd cînd temperatura scade sub o anumită limită (800°C).

Durata fiecărei faze de insuflare a aerului şi a vaporilor de apă este de 40-60 s, în timp ce durata totală a ciclului de lucru a gazogenului este de 3-4 minute, întrucît între cele două etape principale este necesară o ventilare a gazogenului cu scopul de a nu impurifica gazul de apă cu gaze rezultate din arderea cărbunelui.

Considerînd că, pentru ca reacţia (I.51) să poată avea loc se foloseşte căldura cedată de la reacţia (I.39), rezultă că, în aceste condiţii, căldura degajată la arderea unui mol de carbon poate descompune :

97,8 / 28,1 = 3,44 mol vapori de apă

Compoziţia teoretică a gazului de apă va fi :

50 % CO şi 50 % H_2 sau 3,44 mol CO şi 3,44 mol H_2

iar compoziţia gazelor rezultate la arderea cărbunelui :

21 % CO_2 şi 79 % N_2 sau 1 mol CO_2 şi 3,76 mol N_2

Consumul total de carbon este de 4,44 moli, respectiv 53,28 g. Deci, din 1 Kg de carbon consumat se pot obţine :

$$V_1 = \frac{4,76 \cdot 22,4}{53,28} = 1,99 \ m^3N \text{ gaze arse}$$

şi $$V_2 = \frac{6,88 \cdot 22,4}{53,28} = 2,88 \ m^3N \text{ gaz de apă}$$

Puterea calorică a gazului de apă fiind de :

$$Q_g = 0,5 \cdot 3048 + 0,5 \cdot 2580 = 2813 \ Kcal/m^3N$$

rezultă că randamentul termic al gazeificării va fi :

$$\eta_g = \frac{Q_g \cdot V_2}{Q_c} \cdot 100 = \frac{2813 \cdot 2,88}{8150} \cdot 100 \cong 100 \ \%$$

deci în gaz se găseşte, teoretic, întregul potenţial caloric al cărbunelui. In realitate, însă, există pierderi de căldură a-

tît în căldură sensibilă, cît şi prin combustie incompletă. Consumul practic de carbon în perioada de insulfare a aerului este mult mai mare, circa 45 %, iar pierderile de carbon în zgură şi prin antrenare în gaz sînt de circa 5 %, ceea ce înseamnă că numai jumătate din carbonul conţinut în cărbune se transformă în gaz de apă.

In condiţii practice de lucru (p = 1 at, t = 900-1000°C) se obţin în medie, 1300 m^3 gaz de apă/tona de cărbune, cu următoarea compoziţie :

CO	40-45 %	componenţi principali
H_2	44-53 %	
CH_4.	0- 4 %	
CO_2.	1,5-6 %	
N_2	1 - 8%	

Gazul de apă avînd o putere calorică mare (în medie 2700 Kcal/m^3N) în comparaţie cu gazul de aer, domeniul său de utilizare sub formă de combustibil este destul de variat; totodată, poate fi utilizat ca materie primă pentru obţinerea hidrogenului şi pentru reacţii de sinteză pe bază de CO şi H_2 (gaz de sinteză).

Obţinerea gazului de apă prezintă însă următoarele dezavantaje :

- procesul fiind periodic, necesită o aparatură şi manipulare complicată;
- drept materie primă trebuie să se folosescă cărbuni cu un procent foarte mic de materii volatile (semicocs, cocs, huile antracitoase şi antracit);
- numai circa 50 % din carbonul conţinut în cărbune trece în gazul de apă, restul se pierde odată cu gazele de ardere şi cu zgura.

1.2.2.3. <u>Gazeificarea cu aer şi vapori de apă (gaz mixt).</u>

Pentru a înlătura în parte, dezavantajele gazului de aer şi a celui de apă, în practică se foloseşte obţinerea gazului mixt. In acest caz, agentul de gazeificare este format dintr-un amestec de aer şi vapori de apă, introducerea vaporilor realizîndu-se în aşa fel incît temperatura în gazogen să nu scadă sub 900°C Teoretic, aceasta nu are loc cînd amestecul insuflat conţine 74,2 % aer şi 25,8 % vapori de apă.

Pe baza unor calcule analoage cu cele arătate mai înainte, s-a determinat compoziţia teoretică a gazului mixt : CO -

41,2 %, H_2 - 21,1 % şi N_2 - 37,7 %; randamentul specific în gaz este de 4,6 m^3N/ Kg cărbune, puterea calorică circa 1300 Kcal/ m^3N, iar randamentul termic al gazeificării 73,6 %.

În practică, depinzînd de natura materiei prime, compoziţia gazului mixt este următoarea :

CO	25-30 %
H_2	13-19 %
N_2	48-53 %
CO_2.	5 -7 %
CH_4.	0,3-2 %

şi cu o putere calorică de 1200 - 1560 Kcal/m^3N.

La fabricarea gazului mixt se poate întrebuinţa orice fel de combustibil, chiar cărbuni inferiori care nu pot fi utilizaţi la fabricarea celorlalte tipuri de gaze de generator; conducerea procesului tehnologic nu prezintă dificultăţi deosebite şi datorită acestor avantaje fabricarea gazului mixt este cea mai răspîndită. Este folosit drept combustibil la încălzirea cuptoarelor metalurgice, în industria ceramicii şi în alte domenii.

I.2.2.4. Gazeificarea cu oxigen şi vapori de apă, la presiune normală.

Prin metodele descrise pînă în prezent se obţin gaze cu o putere calorică mică (1000-2700 Kcal/m^3N) şi cu o productivitate relativ scăzută (7000-8500 m^3/h).

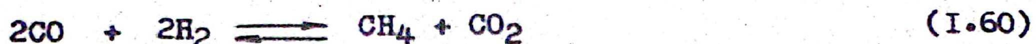
Pentru a mări productivitatea şi a obţine gaze cu o putere calorică mai mare, în ultimul timp, a început să se înlocuiască din agentul de gazeificare aerul cu oxigen. Teoretic, gazul obţinut prin tratarea cărbunilor cu un amestec de oxigen şi vapori de apă, conform reacţiilor (I.41) şi (I.51), va avea următoarea compoziţie : 66 % CO şi 34 % H_2 . Aceste gaze au o putere calorică de 2900 Kcal/m^3N, deci asemănătoare cu aceea a gazului de apă, dar prezintă avantajul că procedeul de fabricaţie este continuu şi randamentul termic este mult mai mare.

I.2.2.5. Gazeificarea cu oxigen şi vapori de apă, sub presiune.

La gazeificarea cărbunilor în prezenţă de oxigen şi vapori de apă, prin folosirea presiunii înalte (10-30 at) conţinutul în CH_4 şi CO_2 al gazului se măreşte întrucît sînt favorizate următoarele reacţii :


$$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 \qquad (I.58)$$


$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad (I.59)$$



$$2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2 \qquad (I.60)$$

Trebuie să specificăm faptul că, în procesul de gazeificare a cărbunilor sub presiune se obţin şi cantităţi apreciabile de gudron (proporţii asemănătoare cu cele de la cocsificare) şi ulei uşor (în cantitate chiar mai mare) datorită probabil unei cracări a gudronului sub influenţa hidrogenului şi a presiunii.

Dacă se folosesc în acest scop huilele, după îndepărtarea gudronului, a uleiului uşor, CO_2, H_2S se obţine un gaz cu următoarea compoziţie :

H_2	60%	Hidrocarburi superioare	5 %
CO	21 %	CO_2	2 %
CH_4.	10 %	N_2	2 %

In afară de faptul că acest gaz are o putere calorică ridicată, 4000 Kcal/m^3N, prezintă avantajul că sub influenţa presiunii proprii gazul poate fi transportat la distanţă de 200 - 300 Km.

I.2.2.6. <u>Gazogene şi instalaţii de gazeificare.</u>

In prezent, în practica industrială se utilizează două tipuri de gazogene :

- cu strat de combustibil;
- cu pat fluidizat.

I.2.2.6.1. <u>Gazogen cu strat de combustibil.</u>

Este format dintr-un corp cilindric, confecţionat din oţel şi prevăzut în interior cu căptuşeală din material refractar (fig. I.23). In bolta cuptorului se află montat sistemul de alimentare format dintr-un dispozitiv de încărcare (1) şi un distribuitor conic (2) care repartizează cărbunele în strat uniform. Stratul de cărbune din gazogen are grosimi variabile, în funcţie de calitatea acestora : 0,5-1 m pentru cărbuni uscaţi şi cu un conţinut redus de materii volatile (cocs,semicocs, antracit) şi poate ajunge 4-6 m pentru turbă.

Agentul de gazeificare , introdus prin tubul central (3) care este montat sub grătarul (4), circulă în contra curent cu cărbunele. Din cauza diferenţelor de temperatură create în interiorul gazogenului, stratul de cărbune este supus în timpul procesului de gazeificare la o succesiune de transformări, care corespund la patru zone diferite :

In zona superioară, I, se evaporă apa, producîndu-se uscarea combustibilului solid; în zona a II-a se produce pirogenarea cărbunelui şi degajarea materiilor volatile; cocsul re-

Scanned with OKEN Scanner

zultat coboară în zona a III-a, unde se produce gazeificarea parţială, avînd loc reacţia de reducere a bioxidului de carbon

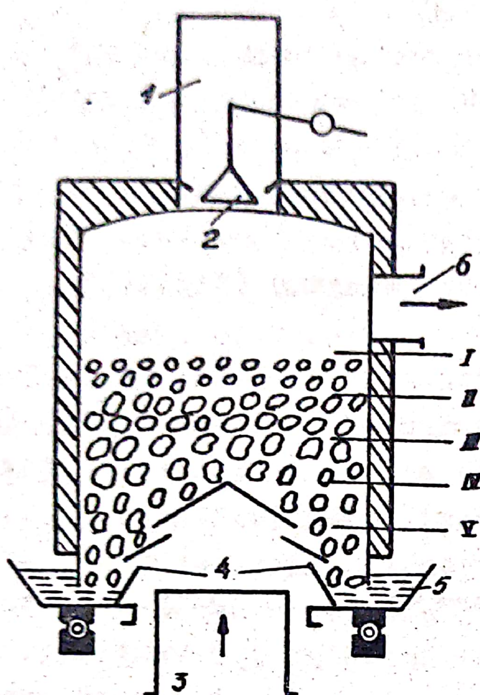


Fig. I.23 Schema de funcţionare a gazogenului cu strat de combustibil. 1-dispozitiv de încărcare; 2-distribuitor conic; 3-conductă pentru admisia agentului de gazeificare; 4-grătar; 5-închidere hidraulică; 6-conductă pentru evacuarea gazelor.

din gaze sau reacţiile de formare a gazului de apă; zona a IV-a este zona celor mai înalte temperaturi , aici avînd loc arderea cărbunelui. Zona a V-a este zona cenuşii sau a zgurii, care se elimină din generator prin închiderea hidraulică (5). Gazul de generator format este evacuat în mod continuu prin conducta (6).

Pentru o funcţionare normală a gazogenului, este necesar să se folosească cărbune în bucăţi sau brichete, de 25-100 mm şi cu o granulaţie pe cît posibilă uniformă şi rezistenţă mecanică bună. Cărbunii cu o rezistenţă mecanică redusă se sfarmă uşor şi creiază în interiorul aparatului o rezistenţă hidraulică ridicată şi o antrenare neuniformă a cărbunelui supraîncălzit.

De asemenea, temperatura de gazeificare nu trebuie să depăşească temperatura de fuziune a cenuşii, întrucît formarea de cenuşă topită (zgurificare) formează în gazogen o masă compactă care împiedică circulaţia gazelor şi îngreuiază evacuarea cenuşii.

In cazul cînd este necesară gazeificarea la temperaturi superioare temperaturii de fuziune a cenuşii se vor utiliza gazogene de construcţie specială prevăzute cu dispozitive pentru eliminarea cenuşii topite.

I.2.2.6.2. Gazogen cu pat fluidizat de combustibil.

La gazeificarea în pat fluidizat se folosește un combustibil în particule fine, pînă la 5 mm, cu o umiditate de maxim 10-15 %.

Aceste particule se găsesc într-o mișcare continuă datorită curentului de gaz care circulă prin masa de combustibil realizîndu-se astfel o mare suprafață de contact, datorită cărui fapt procesul de gazeificare se produce simultan în tot stratul, iar temperatura este practic aceeași pe toată înălțimea gazogenului (900-1000°C). Aceste gazogene (fig.I.24) au o

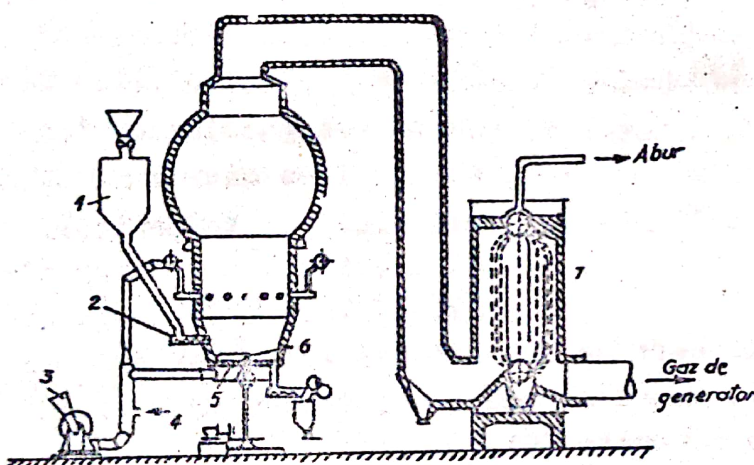


Fig. I.24 Gazogen cu pat fluidizat de cărbune.
1-buncăr;
2-transportor;
3-ventilator ;
4-racord pentru vapori de apă;
5-grătar; 6-dispozitiv rotativ pentru îndepărtarea cenușii;
7-cazan de abur.

productivitate mult mai mare decît cele cu strat filtrant de cărbune.

Cărbunele se introduce în gazogen pe la partea inferioară, cu ajutorul transportorului (2). Agentul de gazeificare este insuflat atît deasupra cît și sub stratul de cărbune cu ventilatorul (3). Cenușa este evacuată într-un spațiu (cenușar) cu ajutorul unui dispozitiv de rotire (6). Gazul de generator se evacuează printr-o conductă pe la partea superioară a generatorului și este răcit parțial prin producere de abur în cazanul (7).

In general, o instalație de gazeificare pe lîngă gazogene mai cuprinde :

- instalații de pregătire a cărbunelui (concasoare, sortatoare etc);

- recuperatoare de căldură și răcitoare ;
- instalații pentru purificarea gazelor;
- gazometre pentru depozitarea gazelor.

In fig. I.25 este prezentată schema principială a unei instalații de gazeificarea cărbunelui cu oxigen și vapori de apă sub presiune.

Generatorul de gaz sub presiune este prevăzut cu pereți dubli, cu răcire prin evaporarea apei la suprafața peretelui interior a generatorului, căptușit cu material refractar. Alimentarea cu cărbune prin partea superioară și descărcarea cenușii pe la partea inferioară se realizează prin ecluze rezistente la presiune, fără a împiedeca funcționarea continuă a generatorului. Agentul de gazeificare pătrunde prin axul gol al grătarului rotativ, la circa 450°C. Gazul de generator format, părăsește instalația la circa 300-350°C parcurge sistemul de răcire și de purificare (acesta lucrînd la presiuni ridicate -presiunea de regim a generatorului - este de dimensiuni mici și deci ocupă un spațiu redus) iar apoi este trecut la depozitare sau direct în conducta de transport pentru beneficiar.

I.2.3. Hidrogenarea cărbunilor.

Hidrogenarea cărbunilor are drept scop transformarea lor în combustibili lichizi ("țiței sintetic"), hidrocarburi aromatice (BTX) și hidrocarburi gazoase (CH_4).

1.2.3.1. Obținerea combustibililor lichizi.

Consumul crescînd de combustibili lichizi și imposibilitatea de a se satisface cerințele acestui consum numai prin prelucrarea țițeiului natural, a dus la cercetarea unor metode de sintetizare a amestecurilor de hidrocarburi lichide, asemănătoare cu cele din țiței.

Transformarea cărbunilor naturali în amestecuri de hidrocarburi lichide- "țiței sintetic" - cunoscută în tehnică și sub denumirea de "lichefiere chimică a cărbunilor" presupune următoarele operații :

- Mărirea conținutului de hidrogen, de la circa 5 % (cît conține în medie cărbunele) la circa 15 % (țițeiul are un conținut în hidrogen de 11-14 %).

-Reducerea greutății moleculare medii, de la circa 1.000- cărbunele conține în proporție mare hidrocarburi policiclice, carbene, rășini, asfalturi-pînă la circa 180-250.

- Inlăturarea substanțelor anorganice, respectiv îndepărtarea cenușii din cărbune.

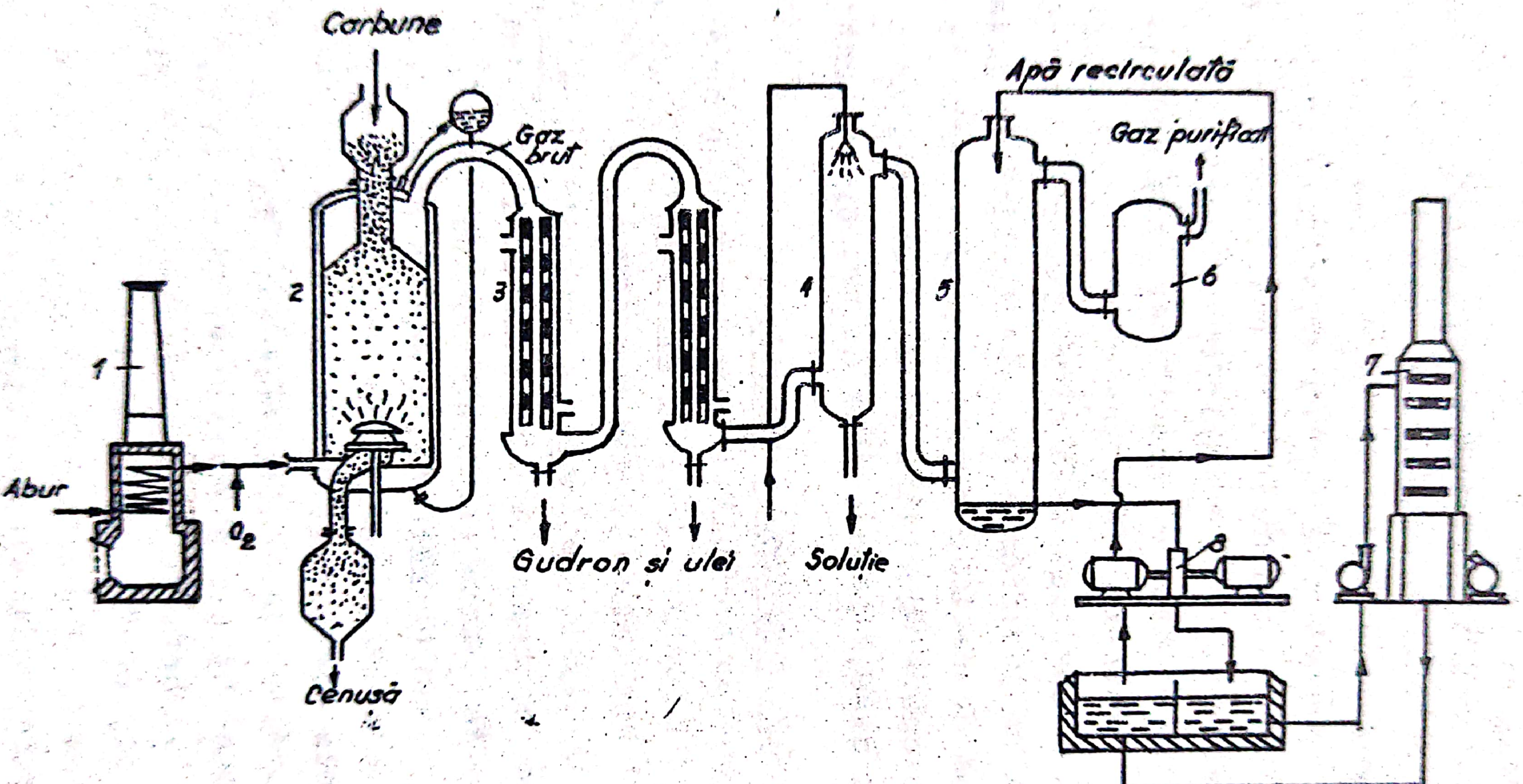


Fig. I.25 Schema principială a unei instalații de gazeificarea cărbunelui cu oxigen și vapori de apă.
1-supraîncălzitor de abur; 2-gazogen la presiune înaltă; 3-răcitoare; 4-turn de spălare cu ulei; 5-turn de apălare cu apă; 6-purificator de gaze; 7-turn de aerare; 8-pompă.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a ajunge la aceste rezultate s-au propus două tipuri de metode :

A) Hidrogenarea directă a cărbunilor (procedeu inițiat de Bergius).

B) Hidrogenarea indirectă, respectiv transformarea cărbunilor într-o primă fază în gaz de sinteză (amestec de CO și H_2) și prelucrarea acestuia în continuare, în faza a II-a, în amestec de hidrocarburi lichide (procedeul Fischer-Tropsch).

Intrucît procedeul Fischer-Tropsch este discutat în capitolul III, pag.220 , în continuare ne vom referi numai la prima metodă.

<u>Hidrogenarea directă</u> constă în hidrocracarea compușilor macromoleculari prezenți în cărbune. După cum s-a arătat în fig. I.3 , în aceste macromolecule, un număr mare de atomi de carbon sînt legați între ei; o parte din valențele lor sînt satisfăcute și de hidrogen sau oxigen, fapt care ajută începutului hidrogenării, constituind centrii activi, care inițiază acest proces. Deci, procesul de hidrogenare se conduce în condiții mai moderate și cu un randament mai mare în produse lichide cu cît materia primă are un procent mai ridicat de hidrogen (minim 6 %). Intrucît fracțiunile grele, rezultate la distilarea gudronului de cărbune sau la prelucrarea păcurii, au un procent ridicat de hidrogen (7,5-11,5 %) în procesul de hidrogenare directă se poate utiliza ca materie primă fie cărbunele fin pulverizat (0,01-0,1 mm) în amestec cu fracțiuni grele - pot fi utilizate chiar fracțiunile grele rezultate din procesul de hidrogenare - fie gudroane rezultate la hidrogenarea cărbunilor.

In general, hidrogenarea cărbunilor și a gudroanelor se realizează în două trepte, în prima treaptă se formează un ulei mediu și foarte puțină benzină; iar în treapta a II-a, uleiul mediu este supus în continuare hidrogenării, cu formarea unor cantități importante de benzină.

Factorii principali, care influențează desfășurarea procesului de hidrogenare sînt: temperatura, presiunea și activitatea catalizatorului.

Temperatura la care se conduce hidrogenarea este de 380-400°C; creșterea temperaturii mărește viteza reacțiilor de scindare cu formarea produselor lichide ușoare și a hidrocarburilor gazoase (în special CH_4).

Presiunea de regim depinde foarte mult de calitatea materiei prime; pentru procente ridicate de hidrogen sînt necesare presiuni de 150-300 at, iar pentru un conținut redus (sub 6 %), pînă la 1.000 at.

Viteza procesului este mult mărită în prezența calatizatorilor pe bază de oxizi de fier, wolfram sau molibden, pe suport de alumină.

Catalizatorii de fier, cu toate că prezintă o activitate mai mică, prin faptul că sînt rezistenți față de sulful conținut în cărbune, se folosesc în special, în prima treaptă de hidrogenare sub formă de protoxid de fier, în amestec cu sulfat de fier și sulfură de sodiu.

Catalizatorii pe bază de sulfură de wolfram și de molibden, pe suport de Al_2O_3, activați cu ZnO și MgO sînt folosiți în treapta a doua de hidrogenare.

Intrucît, prima treaptă de hidrogenare se desfășoară în faza lichidă catalizatorul se introduce sub formă de praf, în proporție de 2-4 %, iar în treapta a doua, care are loc în faza gazoasă, catalizatorul se folosește sub formă de granule, în strat fix sau pat fluidizat.

In fig.I.26 este prezentată schema principială a unei instalații de hidrogenare directă a cărbunilor cu scopul obținerii de benzină.

Cărbunele fin măcinat, avînd o umiditate de maxim 3 %, este trecut în malaxorul (1) în care se amestecă cu cantitatea necesară de gudron și catalizator, obținîndu-se o pastă semifluidă. De aici cu ajutorul unei pompe (4) este introdus împreună cu hidrogenul necesar hidrogenării, în schimbătorul de căldură (5) unde se încălzește pînă la temperatura de 300°C, pe seama căldurii cedate de către produsele care au suferit deja procesul de hidrogenare, care circulă în contra curent. Amestecul de reacție este trecut într-un preîncălzitor tubular (6), încălzit cu gaze fierbinți, unde temperatura se ridică pînă la circa 420°C.

Amestecul astfel încălzit este trecut apoi în două coloane de sinteză (7), care au o capacitate de circa 40 m^3 și o înălțime de circa 18 m. (Reacția de hidrogenare fiind exotermă coloanele trebuie să aibă o construcție specială care să le permită menținerea temperaturii de regim și totodată să reziste la difuziunea hidrogenului la presiuni înalte). Produsele de reacție sînt trecute în continuare într-un separator (9), în

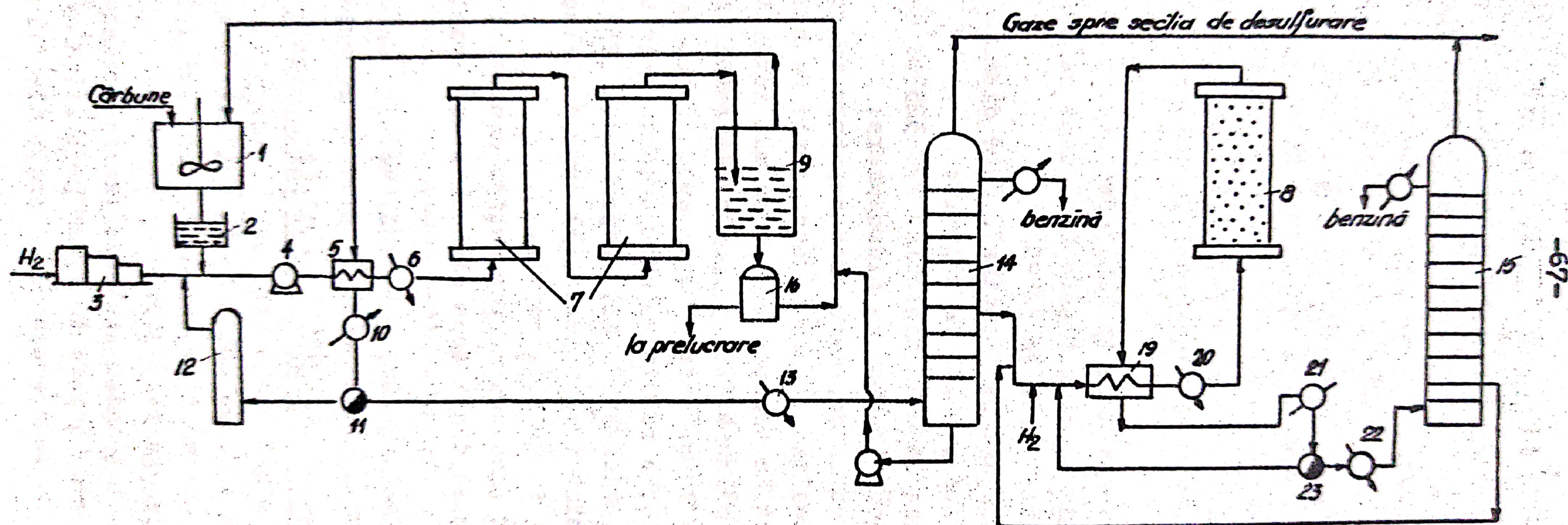


Fig. I.26 Schema principială a unei instalații de hidrogenare directă a cărbunilor.

care se separă părţile lichide grele, în amestec cu cărbune netransformat şi cenuşă care sînt trecute la separare într-o centrifugă (16) şi apoi fracţiunile lichide grele sînt reîntoarse în malaxor (1). Restul de produse, sub formă de vapori, care ies pe la partea superioară a separatorului (9), sînt trecute mai întîi prin schimbătorul de căldură (5) unde cedează o parte din căldura lor amestecului de materii prime şi apoi trecînd prin răcitorul (10), intră în separatorul de condens (11). Aici din produsele condensate se separă hidrogenul în exces, care după ce se purifică de vaporii antrenaţi în coloana (12) este reîntors în proces.

Produsul lichid separat (11) este trecut la preîncălzire (13) şi la coloana de rectificare (14) unde se culeg cele trei fracţiuni ce distilă pînă la 325°C :

- fracţiunea uşoară (benzina), care distilă pînă la 172°C şi după răcire este trecută la depozit;
- fracţiunea de ulei mijlociu, 170-325°C, care este trimisă la cea de a doua treaptă de hidrogenare;
- reziduu asfaltos, care este reîntors în malaxorul (1).

Pentru a realiza cea de a doua treptă de hidrogenare, uleiul mediu obţinut în treapta I-a, este mai întîi încălzit în schimbătorul de căldură (19) şi preîncălzitorul tubular (20) pînă la completa vaporizare şi apoi este trecut la reactorul (8). Produsele de reacţie rezultate sînt trecute prin schimbătorul de căldură (19), răcitorul (21), separatorul (23) şi după preîncălzire (22) sînt fracţionate (15) urmînd acelaşi circuit de prelucrare ca şi în treapta întîia.

Prin acest procedeu se pot obţine cantităţi importante de benzină; de exemplu din 1 tonă cărbuni bruni rezultă circa 0,6 t benzină.

Se mai poate obţine : parafină, asfalt, motorină pentru motoare Diesel, uleiuri de uns de calitate superioară etc.

I.2.3.2. <u>Obţinerea hidrocarburilor aromatice (BTX).</u>

Bilanţul de materiale efectuat pe instalaţii pilot arată că din 100 Kg cărbune se obţin 33 Kg concentrat aromatic (BTX).

Pentru separarea hidrocarburilor aromatice s-a stabilit fluxul tehnologic din fig. I.27.

Producerea ţiţeiului sintetic, la scară industrială în vederea prelucrării în rafinării, în prezent, nu este avantajoasă din punct de vedere economic, preţurile fiind încă în

Scanned with OKEN Scanner

favorrea petrochimiei.

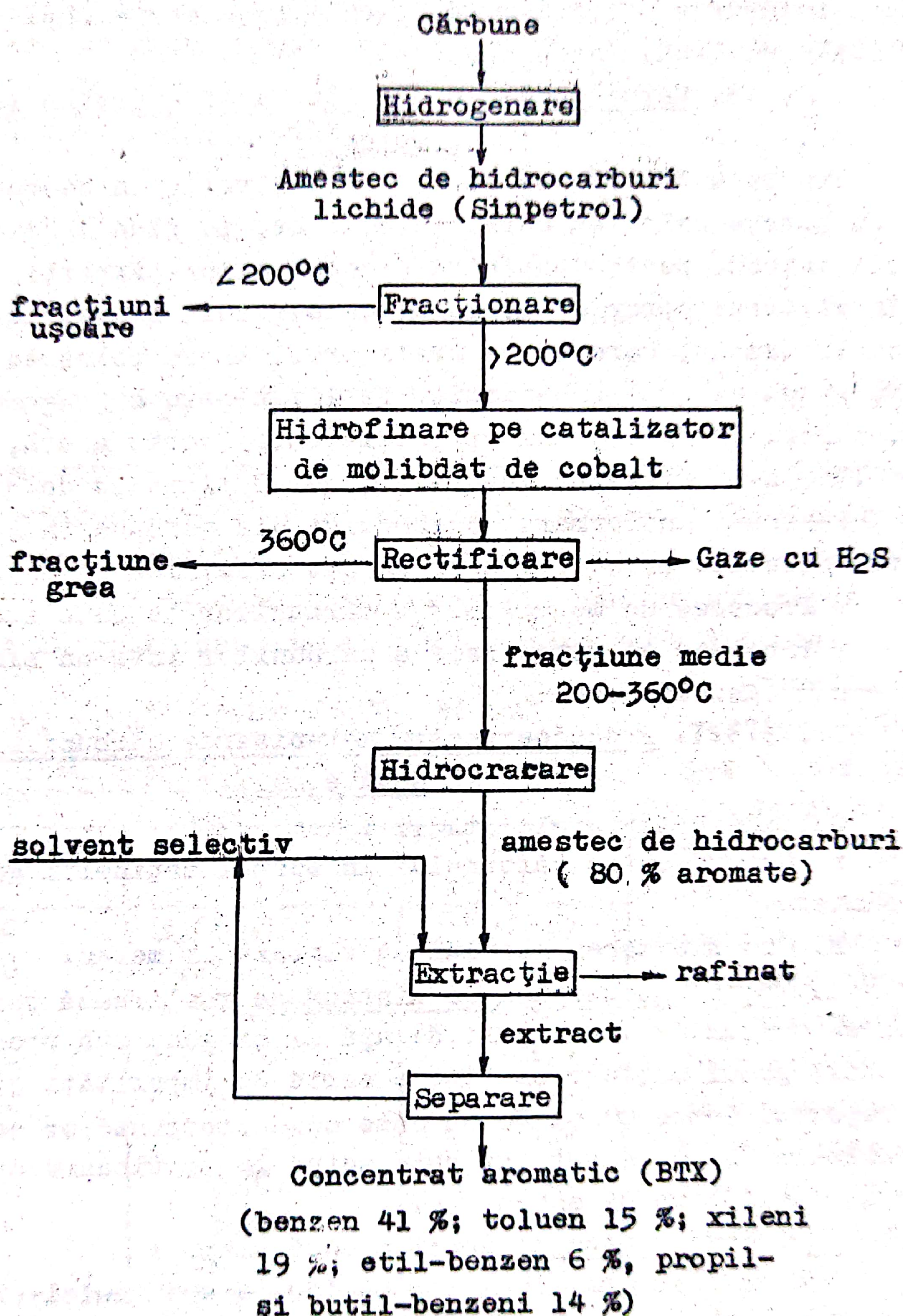


Fig. I.27 Fluxul de obţinere a BTX.

Multe ţări neproducătoare de ţiţei (Japonia, Australia etc) investesc sume mari pentru cercetarea procedeelor de fabricare a unor produse petrochimice din cărbune. Există o ne-

cesitate obiectivă ca în viitor să se treacă la producţia industrială de ţiţei sintetic, care să asigure baza de materii prime pentru industria petrochimică, precum şi aceea a obţinerii combustibilului lichid nepoluant.

I.2.3.3. Metode moderne de gazeificarea cărbunilor - metanizarea -

Pentru a transforma combustibilul solid în combustibil gazos cu putere calorică mare, în prezent, pe plan mondial se fac studii intense pentru metanizarea cărbunilor. Experţii apreciază că în viitorul apropiat singurul combustibil industrial şi în special, casnic, care nu va creia probleme cu poluarea aerului va fi gazul natural substituit, realizat prin hidrogazeificarea cărbunilor. In S.U.A, unde problema este foarte acută, pentru 1976-1980 s-au prevăzut investiţii de 43 miliarde dolari.

Pentru transformarea carbonului din cărbune în metan s-au propus diferite procedee, care se pot clasifica în două grupe:

- Procedee de metanizare a cărbunilor în două stadii.
- Procedee de metanizare a cărbunilor într-un singur stadiu - Hidrogazeificare.

I.2.3.3.1. Procedee pentru metanizarea cărbunilor în două stadii.

Cuprind următoarele stadii :

A. Gazeificarea cărbunelui în scopul obţinerii gazului de sinteză.

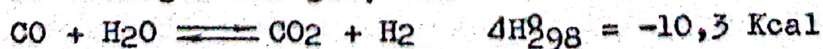
B. Transformarea gazului de sinteză în metan.

A. Obţinerea gazului de sinteză se realizează prin gazeificarea cărbunelui cu vapori de apă şi oxigen, sub presiune. Intrucît gazul obţinut conţine o serie de impurităţi şi totodată raportul între CO şi H_2 nu este cel corespunzător etapei de metanizare (1:3), acest gaz este supus în continuare operaţiilor de purificare şi conversie.

Purificarea gazului implică două etape :

- eliminarea particulelor solide, a gudronului şi a uleiurilor la trecerea gazului prin răcitoare şi scrubere;
- purificarea gazului de CO_2, H_2S, RSH etc, folosind metode de epurare pe cale umedă.

Conversia gazului se realizează cu scopul de a mări conţinutul de hidrogen din gaz, conform reacţiei (I.53).



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = -10,3 \text{ Kcal}$$

Reacţia avînd loc fără modificare de volum, factorii principali care influenţează desfăşurarea procesului de conversie sînt: temperatura, concentraţia reactanţilor şi natura catalizatorului folosit.

Variaţia constantei de echilibru :

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}$$

cu temperatura, calculată pe baza relaţiei :

$$\lg K_p = \frac{2232}{T} - 0,08463 \lg T - 0,2203.10^{-3}T - 2,5074 \ ,$$

este prezentată în tab. I.14, cu variaţia energiei libere, ΔG^o. La temperatura de regim de 450-500°C, folosită în mod obişnuit în practică, echilibrul se deplasează greu; mărirea raportului dintre volumul de vapori de apă şi volumul de gaz supus conversiei va favoriza deplasarea echilibrului spre dreapta.

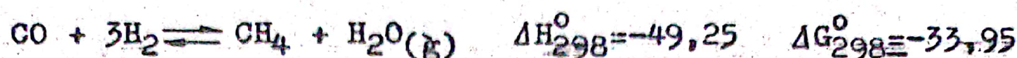
Tab. I.14 Valorile K_p şi ΔG^o pentru reacţia: $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$

Temperatura °C	K_p	ΔG^o
200	$3,830.10^{-2}$	- 5,0
300	$0,233.10^{-1}$	- 4,2
400	$0,794.10^{-1}$	- 3,3
500	0,204	- 2,5
600	0,411	- 1,7
700	0,636	- 0,8
800	0,912	-0,05
900	1,290	0,8
1000	1,670	1,7

In procesul de conversie a CO se pot folosi drept catalizatori oxizii de fier, crom, nichel, cobalt, mangan, zinc, magneziu şi vanadiu. Cel mai utilizat în practică este catalizatorul pe bază de oxizi de fier, activat cu oxizi de nichel sau crom.

Intrucît se urmăreşte obţinerea unui anumit raport între H_2 şi CO, de cele mai multe ori, în practică, aceasta se realizează prin conversia completă a unei părţi din gaz şi amestecarea gazelor obţinute cu cealaltă parte de gaz.

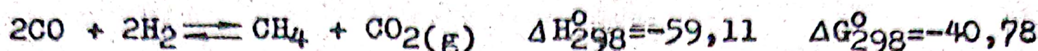
B. Cel de al doilea stadiu - metanizarea - se realizează prin trecerea gazului obţinut peste catalizator de nichel; au loc reacţiile :



$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^o_{298}=-49,25 \qquad \Delta G^o_{298}=-33,95$$



$$\Delta H^o_{600}=-52,04 \qquad \Delta G^o_{600}=-17,27$$



$$2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_{2(g)} \qquad \Delta H^o_{298}=-59,11 \qquad \Delta G^o_{298}=-40,78$$



$$\Delta H^o_{600}=-61,36 \qquad \Delta G^o_{600}=-21,22$$

Deci, ambele reacţii sînt favorizate din punct de vedere termodinamic.

Dintre procedeele din această grupă, cele mai studiate pînă în prezent sînt :

Procedeul Lurgi (fig. I.28) care este aplicat industrial în 13 instalaţii şi pentru care se prevăd în S.U.A extinderi ale căror investiţii ating în perioada 1976-1980, 640 mil.dolari.

Procedeul Bi-gaz (fig.I.29) pus la punct de către Oficiul pentru cercetarea cărbunelui de pe lîngă Departamentul Interior din SUA, care permite obţinerea unui gaz sintetic complet interşanjabil cu gazul metan.

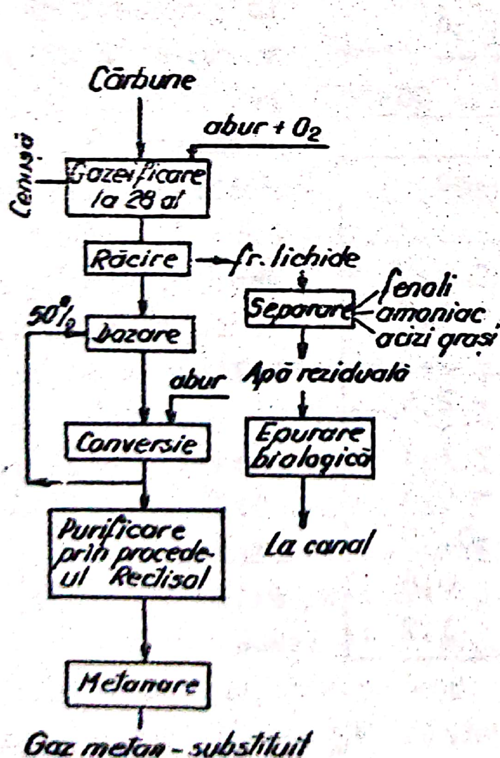


Fig. I.28 Fluxul tehnologic după procedeul Lurgi

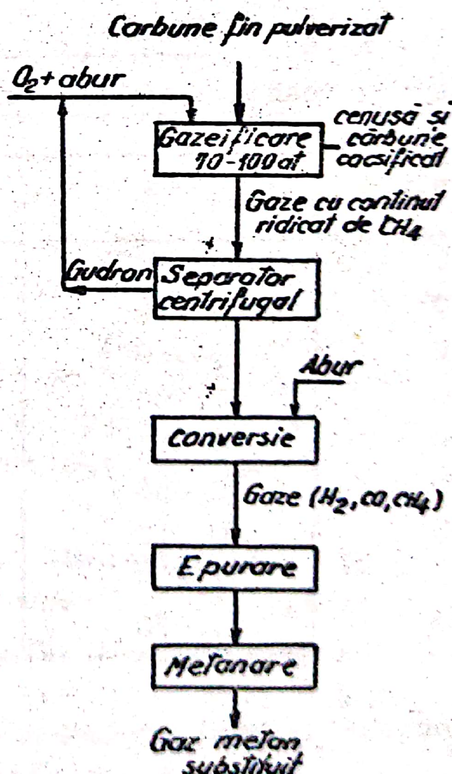


Fig.I.29 Fluxul tehnologic după procedeul Bi-gaz *

In acest procedeu coloana de gazeificare are o construcţie specială fiind formată din două secţiuni. Cărbunele pulverizat împreună cu aburul sînt introduse în partea superioară a coloanei de gazeificare (secţiunea a II-a) în timp ce oxigenul în amestec cu abur şi gudron sînt introduse în partea inferioară a coloanei de gazeificare (secţiunea I-a). Aceasta permite ca substanţele volatile rezultate din pirogenarea cărbunilor în secţiunea a doua să fie transformat în metan de către gazul de sinteză format în secţiunea I-a, deci din coloană rezultă un gaz cu un conţinut ridicat de metan.

Procedeul Synthem pus la punct de către Biroul Minelor din cadrul Departamentului Intern al SUA, se află în fază de instalaţie pilot cu o capacitate de prelucrare de 75 t cărbune pe zi şi se preconizează industrializarea lui într-o instalaţie cu o capacitate de prelucrare de 15.000 t cărbune /zi.

Procedeul constă în pretratarea cărbunelui fin măcinat cu un amestec de oxigen şi abur la 440-450°C, gazeificarea cu oxigen şi abur la 1.000°C şi 70 at şi apoi purificarea gazelor obţinute. In continuare gazele sînt trecute la conversie, purificare şi metanizare la 400°C şi 70 at, în prezenţă de nichel Raney.

I.2.3.3.2. Hidrogazeificarea cărbunilor.

Se bazează pe hidrogenarea cărbunilor la temperatură înaltă, fapt care favorizează obţinerea unor cantităţi mari de metan.

Dintre procedeele bazate pe hidrogazeificarea directă a cărbunilor menţionăm procedeul Hyges, pus la punct de Institutul de tehnologie a gazelor din Chicago-SUA, pe o instalaţie pilot de 75 t metan/zi.

Acest procedeu constă în următoarele: înainte de hidrogenare, pentru a preveni aglomerarea la temperaturi ridicate,cărbunii bituminoşi sînt supuşi unui tratament special, care constă din introducerea acestora sub forma unui pat fluidizat prin care se suflă aer fierbinte. Lignitul şi cărbunii nebituminoşi nu se supun acestui tratament.

După aceasta, cărbunii sînt amestecaţi cu o fracţiune de ulei uşor sub forma unui şlam şi sînt trimişi la hidrogenare.

Coloana de hidrogazeificare, înaltă de 45 m, conţine trei zone de pat fluidizat.

In zona superioară are loc uscarea cărbunelui cu ajutorul

gazelor calde provenite din zonele inferioare. In zona mijlocie, care este de fapt prima zonă de reacţie se produce circa 1/3 din cantitatea totală de metan format. Acesta se formează prin reacţia dintre cărbune şi hidrogenul generat în zona inferioară care este considerată şi cea de a doua zonă de reacţie. O a doua treime din cantitatea totală de metan formată, rezultă din zona inferioară şi se formează din cărbune şi hidrogenul provenit de la un generator.

Gazele rezultate din această coloană se degajă pe la partea superioară şi sînt trimise în turnuri de spălare unde are loc răcirea lor. Din aceste turnuri se valorifică aburul format şi se separă uleiurile uşoare şi pulberile de cărbune antrenate. In continuare, gazele sînt supuse unei epurări, pentru eliminarea H_2S şi CO_2 şi apoi introduse în reactorul final de metanizare unde din hidrogenul rezidual nereacţiont şi oxidul de carbon conţinut în gaze, se formează metan, în proporţie de circa 1/3 din cantitatea totală.

Gudroanele calde, rezultate la baza coloanei de hidrogazeificare sînt tratate cu abur pentru a forma hidrogen şi oxid de carbon, care se reîntoarce în coloană, iar reziduul rămas este folosit drept combustibil.

BIBLIOGRAFIE

1. Ababi V., Mihăilă Gh. - Manual de lucrări practice de tehnologie chimică generală. Partea I-a; Centrul de multiplicare Univ. Iaşi, 1968, p.30 - 61.
2. Barbu I., David L.V., Stefănescu I. - Cartea cocsarului. Ed. tehnică, Bucureşti, 1964.
3. Blum I., Barca F. - Chimia şi prepararea combustibililor solizi. Ed.did.şi pedag.; Bucureşti, 1966, pag. 43-157.
4. Blum I., Stefănescu I. -Tehnologia combustibililor solizi - cocsificarea cărbunilor- Ed.did. şi pedag., Bucureşti, 1970.
5. Firescu V. - Cartea lucrătorului din industria cocso-chimică Ed.tehnică, Bucureşti, 1975.

6. Florescu M. - Industria chimică şi petrochimică din România. Ed.tehnică, Bucureşti, 1972, pag.15.

7. Henglein F.A. - Chemical Technology, Pergamon Press London, 1969, pag. 395-418.

8. Ionescu D. - "Carbofluid": contribuţii şi consideraţii privind îmbunătăţirea procesului tehnologic pentru obţinerea semicocsului prin fluidizare.-Cercetări metalurgice, 6, 1964.

9. Iovu M. - Industrii chimice. Ed.did. şi pegag., Bucureşti, 1972, pag. 147-165.

10. Kirk R.E. şi Othmer D.F. - Encyclopedia of chemical Technology, The Interscience Encyclopedia, Inc. New York; vol.IV, pag.88-133, (1949); vol.VIII,pag.765-792; vol. VII, pag.698-706 (1951); vol.III, pag.156-177 (1949).

11. Leibovici R.E. - Tehnologhia koksohimiceskogo proizvedstva, Moskwa, Izd. Metalurghia, 1966.

12. Moukhlenov I.P., Kouznetov D.A. ş.a.- Technologie chimique générale. Ed.Ecole supérieure, Moscou, 1969, pag.405-434.

13. Nicolaescu I.V., Ababi V. Kulcsar C. - Tehnologie chimică generală, Ed.tehnică, Bucureşti, 1960, pag. 165-226.

14. Popa A., Cerlăţeanu E. -Tehnologie chimică generală.Partea I-a; Centrul de multiplicare Univ. Iaşi, 1975.

15. Shreve R.N. - Chemical Engineering Series. Mc.Graw.- Hill; Book-Company, Third Edition, 1967, London, pag. 66-82, 88-190.

16. Stephenson R.M. - Introduction to the chemical Process Industries, Reinhold Publishing Carparation, New York, 1966, pag.173-178, 578-580.

17. Volfkovici S.I., Egorov A.P., Epştein D.A. - Tehnologie chimică generală, Ed.tehnică, 1955, vol.I, pag. 147-157, 174-209, 252-374.


Scanned with OKEN Scanner

18. Winnacker K., Weingaertner E. - Tehnologie chimică organică. vol.I, Ed.tehnică, București, 1958, pag. 5-522.

19. Wiseman P. - Au introduction of Industrial Organic Chemistry; Applied Science Publisheres LTD - London 1972, pag. 10-15.

20. x x x Anuarul statistic RSR - Direcţia centrală de statistic, București, 1973.

21. x x x Directivele Congresului al XI-lea al PCR. Ed. Politică, București, 1974, pag. 16-25.

22. x x x Lexiconul tehnic român, Ed.tehnică, București, 1958, vol.IV, pag.86-90, 256-531.

23. x x x Manualul inginerului chimist, vol.V, Ed.tehnică, București, 1957, pag.89-325, 592-658.

24. x x x Manualul chimistului, vol.II, Ed.tehnică, București, 1949, pag.1969-1972.

25. x x x Revista de chimie, 24,9,1973,pag.761-762.

26. x x x Revista de chimie, 23,11,1972, pag.699.

27. x x x Revista de chimie, 24,11, 1973, pag.941.

28. x x x Revista de chimie, 24,12, 1973, pag.1009.

29. x x x Revista de chimie, 25, 6, 1974, pag. 419-422.

30. x x x Revista de chimie, 25, 5, 1974, pag. 406-407.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL II

PRELUCRAREA TITEIULUI

II.1. Generalităţi.

Titeiul se extrage anual în cantităţi de peste două miliarde de tone reprezentînd o materie primă de o deosebită importanţă economică fiind utilizat atît la obţinerea de produse petroliere propriu-zise: combustibili, lubrifianţi, uleiuri electroizolante, lianţi bituminoşi, parafină, cerezină etc; cît şi pentru obţinerea de materii prime pentru industria petrochimică.

In prezent, din ţiţei se pot obţine circa 7000 produse, dintre care peste 500 pe cale industrială.

Ţiţeiul a fost extras încă din vechime: spre exemplu Herodot aminteşte în jurul anului 460 î.e.n. despre o sursă petrolieră în Persia, iar un manuscris chinez vorbeşte în anul 221 î.e.n. de foraje adînci pentru petrol. Vechii egipteni întrebuinţau asfaltul natural la îmbălsămări, iar fenicienii etanşau corăbiile lor cu asfalt. In secolul al XV-lea ţiţeiul este cunoscut în Germania ca mijloc terapeutic şi pentru încălzit.

In ţara noastră, primele documente care consemnează prezenţa ţiţeiului datează din secolul al XVII-lea, în "Descrierea Moldaviei" de Dimitrie Cantemir. Pînă la mijlocul secolului al XIX-lea ţiţeiul a fost folosit aproape exclusiv la ungerea osiilor carelor sau a roţilor de moară. Producţia de ţiţei a început să fie înregistrată în statisticile industriale ale României în anul 1857 (cu 257 tone), an în care Teodor Mehedinţeanu construieşte lîngă Ploieşti (la Rîfov) prima distilărie de ţiţei cu scopul de a obţine petrol lampant - Bucureştiul fiind primul oraş din lume iluminat cu petrol - şi păcură, utilizată drept combustibil. La numai cîţiva ani după aceea, în 1862 se înfiinţează prima societate petrolieră engleză - Valachian Petroleum Company, iar în 1871 se construieşte la Buzău o fabrică pentru obţinerea uleiurilor minerale, prin distilarea păcurii în vid.

Scanned with OKEN Scanner

Industria noastră petrolieră se dezvoltă mai mult în perioada 1919-1924, prin construirea cu capital străin a unor rafinării la Ploiești, care aveau drept scop însă, numai obținerea fracțiunilor prin distilarea primară a țițeiului, precum și obținerea uleiurilor minerale. Ca urmare, producția de țiței crește continuu, atingînd în 1936 cifra de 8,7 mil.tone; dar datorită faptului că societățile străine, în goana după profituri mari, imediate, exploatau în mod nerațional zăcămintele de țiței și din cauza lipsei lucrărilor de prospectare, începînd din 1937 producția de țiței scade, ajungînd în 1944 numai la 3,52 mil. tone.

In urma naționalizării principalelor mijloace de producție însă, extracția țițeiului a fost reorganizată creindu-se premizele pentru dezvoltarea ritmică a producției de țiței, în conformitate cu interesele naționale. Cantitatea de țiței crește treptat de la 4,15 mil.tone în 1948 la 14,35 mil.tone în 1975, țara noastră ocupînd locul al treisprezecelea în lume și al doilea în Europa (tab.II.1) în ce privește extracția de țiței.

Tab.II.1 Producția de țiței, în principalele țări producătoare, în 1970.

Tara	Milioane tone	Tara	Milioane tone
SUA	449,87	Canada	51,18
URSS	309,15	Algeria	42,17
Venezuela	189,20	Indonezia	29,47
Iran	140,52	Argentina	17,40
Arabia Saudită	140,34	Katar	16,30
Kuweit	122,02	R.S.România	13,29
Irak	73,85		

Odată cu creșterea producției de țiței a avut loc și trecerea la o valorificare superioară a acestuia și a gazului de sondă prin construirea unor rafinării moderne, ca cea de la Gheorghe Gheorghiu-Dej, Brazi și Pitești.

II.2 Compoziție și proprietăți.

II.2.1. Compoziție.

Din punct de vedere al compoziției elementare țițeiurile se deosebesc foarte puțin între ele conținînd în majoritate 84-86 % C, 12-14 % H_2, 1-3 % S, N_2, O_2. Celălalte elemente se gă-


Scanned with OKEN Scanner

sesc în țițeiuri în cantități extrem de mici (0,1-1000 p.p.m); după Katchenkov ele s-ar afla în următoarea ordine descrescătoare: Fe, Ca, Mg, Si, Al, V, Ni, Cu, Mn, Sr, Ba, B, Co, Zn, Mo, Pb, Sn, Na, K, P, Li, Cl, Be, Bi, Ge, Ag, Ga; pe lîngă aceste elemente s-au mai identificat Au, Ti, Cr, Ar și He. Uneori vanadiu se găsește în proporții destul de mari pentru a justifica eventuala sa extracție; astfel unele țițeiuri din America de Sud conțin pînă la 0,05 % V_2O_5.

a) Majoritatea componenților din țiței o constituie hidrocarburile din următoarele trei clase : alcani, ciclani și hidrocarburi aromatice; lipsesc hidrocarburile alchenice și alchinice. Nu există țiței care să nu conțina cele trei clase de hidrocarburi indicate, dar proporția în care apar fiecare din ele poate diferi mult de la un țiței la altul și chiar la diverse fracțiuni ale aceluiași țiței.

Separarea hidrocarburilor pure din țiței și mai ales a celor cu greutate moleculară mare este o operație extrem de grea, întrucît compoziția sa este foarte complexă, iar hidrocarburile cu pondere mare au un număr însemnat de izomeri și stereoizomeri (de exemplu: C_{20} poate avea peste trei milioane). Din această cauză din nici un țiței nu s-au putut separa toate hidrocarburile componente; s-au izolat însă numeroase hidrocarburi pure, în special dintre cele cu punct de fierbere sub 250°C. Astfel din clasa alcanilor au fost izolați n-alcani C_1-C_{50}, izomerii pentanului, hexanului și o parte din izomerii heptanului și nonanului; din clasa ciclanilor au fost separați: ciclopentanul, ciclohexanul, derivații mono-, di- și trimetilați, derivații lor monoetilați, precum și unele hidrocarburi cicloalcanice bi- și triciclice, iar din clasa hidrocarburilor aromatice s-au extras: benzenul, toluenul, xilenii, tri- și tetrametilbenzenii, etil-propil și izopropil benzenul, naftalina și derivații ei mono- di- și trimetilați, tetralina, indanul, fenantrenul etc.

b) Prezența compușilor cu sulf în țiței este datorită contactului pe care acesta l-a avut în zăcămînt cu roci sulfuroase și în special cu ghips și pirite; de aceea proporția acestor substanțe este foarte diferită. Țițeiurile cu un conținut sub 0,5 % sulf (în această grupă se încadrează și țițeiurile din țara noastră) sînt relativ puține și din ce în ce mai rare. Cel mai adesea conținutul de sulf din țițeiuri este cuprins între 0,5 - 3%, dar poate depăși aceste limite, de exemplu: țițeiul

din Panuco (Mexic) conţine 5,2 % iar cel din Qaiyarab (Irak) circa 7 %. In general compuşii cu sulf sînt în proporţie mai mare în ţiţeiurile aromatice decît în cele parafinoase şi se acumulează în proporţie mai mare în fracţiunile grele decît în cele uşoare. In ţiţei, sulful a fost identificat sub diferite forme : sulf elementar, hidrogen sulfurat, mercaptani, tioeteri, sulfuri şi disulfuri, derivaţi ai tiofenului, compuşi policiclici cu sulf etc.

Compuşii cu sulf provoacă inconveniente în prelucrarea ţiţeiului deoarece sînt corozivi şi rău mirositori.

c) Compuşii cu azot sînt prezenţi numai în cantităţi foarte mici (sub 0,1 %) cu excepţia unor ţiţeiuri din Mexic, America de Sud (0,2-0,5 %) şi din California (peste 1 %). Adesea o proporţie mare de azot este însoţită şi de un conţinut ridicat de sulf. Ţiţeiurile româneşti conţin circa 0,1-0,5 % azot. Compuşii cu azot se pot găsi în fracţiunile petroliere sub formă neutră (derivaţi ai pirolului, indolului şi carbazolului) sau bazică (chinoline polialchilate, izochinoleine, baze piridinice).

Datorită faptului că se găsesc în procente reduse, aceste substanţe nu prezintă interes practic, însă uneori pot fi dăunătoare în decursul prelucrării ţiţeiului, deoarece reduc activitatea catalizatorilor de cracare.

d) Compuşii cu oxigenul se găsesc în ţiţei în cantităţi sub 0,1 % dar în unele cazuri pot depăşi 2 %; s-au identificat sub formă de acizi alifatici, acizi naftenici, fenol, combinaţii heterociclice, substanţe răşinoase şi asfaltene.

In general, acizii cu pînă la 6 atomi de carbon în moleculă sînt alifatici, cei cu 7-12 atomi de carbon sînt ciclici (din unele ţiţeiuri s-au separat şi acizi graşi C_{10}-C_{16}). Cei mai importanţi şi care se separă în mod obişnuit din fracţiunile petroliere, fiind utilizaţi în diverse scopuri, sînt acizii naftenici, care au la bază un ciclu pentametilenic, cu una sau mai multe catene laterale, grupa carbonilică fiind legată de catena laterală şi foarte rar direct de nucleu.

Structura compuşilor cu oxigen cu masă moleculară mare nu este decît puţin cunoscută; este posibil ca răşinile şi asfaltenele să aibă în constituţia lor oxigenul sub formă de combinaţii heterociclice. Intrucît aceste substanţe nu au putut fi clasificate din punct de vedere chimic s-a făcut o clasificare a

lor în funcţie de solubilitate (după Marcuson) astfel :

- Acizii asfaltogenici sînt substanţe ce reacţionează cu bazele dînd săruri solubile în apă şi alcool, dar insolubile în eter de petrol.

- Răşinile sînt substanţe neutre, care nu se dizolvă în baze sau acizi, dar care sînt complet solubile în eter de petrol.

- Asfaltene, substanţe neutre, sînt solubile în hidrocarburi aromatice dar insolubile în hidrocarburi parafinice uşoare.

- Carbenele, substanţe cu aspect cărbunos, sînt solubile în piridină şi sulfură de carbon.

Toate aceste substanţe au în compoziţia lor, în afară de C, H_2, O_2, azot şi sulf. Intre ele există o legătură de continuitate, ceea ce a făcut pe Cernojukov şi Krenian să emită ipoteza că unele derivă din altele, după următoarea schemă :

Hidrocarburi→peroxizi ⟨ acizi→oxiacizi→acizi asfaltogenici ; răşini→asfaltene→carbene

Răşinile şi mai ales asfaltenele, la distilarea ţiţeiului se concentrează în reziduu.

e) Metalele din ţiţei, în special V, Ni, Cu şi Fe se găsesc parţial sub formă de porfirine - compuşi cu structură macromoleculară heterociclică complexă, conţinînd un ciclu tetrapirolic. Conţinutul în porfirine - determinat în 17 ţiţeiuri româneşti - variază între 94-881 p.p.m (pentru unele ţiţeiuri străine s-au găsit valori pînă la 1520 p.p.m.) ceea ce arată că ţiţeiurile noastre sînt relativ sărace în aceste substanţe. Prezenţa porfirinelor şi a complexilor metalelor porfirinici interesează în ceea ce priveşte extracţia şi prelucrarea ţiţeiului. Porfirinele sînt substanţe cu proprietăţi tensioactive care favorizează formarea emulsiilor stabile, ceea ce îngreuează extracţia ţiţeiului şi prelucrarea sa. De asemenea, în cursul prelucrării prin procese catalitice, metalele din porfirine împreună cu azotul care intră în compoziţia acestora micşorează activitatea catalizatorilor de cracare şi reformare.

Metalele pot fi prezente în ţiţei şi sub formă de săruri (provenite din straturile înconjurătoare) sau sub formă de săpunuri, în special ca naftenaţi. Săpunurile minerale prezintă multe incoveniente în prelucrarea ţiţeiului, de exemplu :

- măresc conţinutul de cenuşă al combustibililor;

Scanned with OKEN Scanner

- produc deteriorarea prematură a materialului refractar al cuptoarelor, întrucît cenuşa din combustibilii care conţin sodiu şi mai ales vanadiu poate acţiona drept fondant;

- accelerează acţiunea corozivă deoarece clorura de calciu şi mai ales cea de magneziu hidrolizează în cursul prelucrării ţiţeiului formînd acid clorhidric.

Compoziţia chimică prezintă o importanţă deosebită, atît pentru stabilirea valorii cît şi a posibilităţilor de prelucrare a unui ţiţei. Această importanţă a crescut în ultimul timp atît de mult încît pentru proiectarea şi funcţionarea unei rafinării, în prezent, este absolut necesar să se cunoască distribuţia alcanilor, ciclanilor şi a hidrocarburilor aromatice practic pe întreg intervalul de fierbere al ţiţeiului. De asemenea, trebuie să se ştie proporţia de n-alcani şi de izo-alcani, proporţia diferitelor hidrocarburi aromatice (mono-, bi- şi policiclice), precum şi proporţia celorlalte tipuri de compuşi. In general, în analiza ţiţeiurilor şi-au găsit o largă aplicare metodele cromatografice combinate cu spectrometrie de masă.

II.2.2. <u>Proprietăţi fizice</u>.

Ţiţeiul sau petrolul brut este un lichid de culoare brun închis pînă la negru, cu fluorescenţă verde sau albastră. La temperatura camerei este foarte fluid, viscos sau semi-consistent, după conţinutul în fracţiuni uşoare sau grele, parafină şi asfalt. Mirosul este determinat de componenţii de distilare joasă şi se consideră plăcut; totuşi, ţiţeiurile care conţin cantităţi mari de compuşi cu sulf şi azot au miros pătrunzător neplăcut.

Fiind o combinaţie foarte complexă, pentru cercetarea şi caracterizarea sa se folosesc o serie de proprietăţi fizice ca: greutatea specifică, viscozitatea, temperatura de congelare, punctul de inflamabilitate şi limitele de distilare.

<u>Greutatea specifică</u> a majorităţii ţiţeiurilor este cuprinsă între 0,7-0,9, însă în unele cazuri se găsesc şi valori mai mari (astfel ţiţeiul mexican are 1,096 g/cm^3). Valoarea greutăţii specifice este determinată de proporţia fracţiunilor cu temperatură de distilare joasă şi înaltă ca şi de natura hidrocarburilor conţinute; spre exemplu: n-alcanii determină o greutate specifică joasă, iar hidrocarburile aromatice au un efect opus.

<u>Viscozitatea</u> ţiţeiului creşte odată cu creşterea greută-

ţii moleculare a hidrocarburilor care intră în compoziţia sa şi totodată depinde mult de clasa predominantă de hidrocarburi. Astfel dintre hidrocarburi parafinice (alcani), aromatice şi naftenice (ciclani) cu acelaşi număr de atomi de carbon, cele mai puţin viscoase sînt alcanii, iar cele mai viscoase sînt cicloalcanii.

La ţiţeiurile din ţara noastră, viscozitatea - determinată cu aparatul Engler - variază de la 0,9-2°E pentru ţiţeiurile uşoare (Cîmpina, Buşteni) şi 4-6°E pentru cele mai grele (Telega, Turtea). In tehnica de prelucrare a ţiţeiului viscozitatea dă indicaţii asupra circulaţiei prin conducte.

Temperatura de congelare depinde de conţinutul de hidrocarburi parafinice solide. Astfel, ţiţeiurile neparafinoase (de exemplu: de la Băicoi) sînt încă fluide la 0°C, pe cînd cele parafinoase (Cîmpina) congelează la circa +7 C. Această proprietate dă indicaţii asupra comportării ţiţeiului în timpul transportului şi depozitării.

Punctul de inflamabilitate variază în funcţie de conţinutul în componente uşor volatile fiind cuprins între 0-80°C.

Puterea calorică superioară este de 9000-11500 Kcal/Kg, iar căldura specifică de 0,4-0,5 Kcal/Kg.grd., la 15°C.

Limitele de distilare - fiind un amestec foarte complex de hidrocarburi, prin încălzirea ţiţeiului la presiune atmosferică, încep să se separe produsele condensabile de la 30-40°C pînă la 360°C. O metodă directă de evaluare a ţiţeiului constă în fracţionarea sa în laborator, prin distilare în sistem discontinuu, pentru stabilirea aşa numitelor puncte reale de fierbere (P.R.F.). Această distilare se execută la presiunea atmosferică într-un aparat cu o coloană de rectificare cu eficacitatea a 10-15 talere teoretice. Cînd s-a ajuns la temperatura de circa 200°C operaţia se continuă la presiune scăzută (10 tori) pînă la distilarea fracţiunii de motorină. Reziduul rămas, păcura, se fracţionează la temperaturi foarte mici (circa 1 tor). Prin distilarea P R.F. se obţin fracţiuni înguste de 2-5 % cărora li se determină atît unele proprietăţi fizice cît şi compoziţia chimică.

Distilarea P.R.F. permite să se stabilească trei categorii de curbe :

- curbe de randament, care arată potenţialul ţiţeiului într-o anumită fracţiune comercială;

- variaţia procentului de distilat în funcţie de o anumită proprietate fizică;

- curbe care corelează diferite proprietăţi, spre exemplu: variaţia densităţii sau a cifrei octanice în funcţie de temperatura de fierbere a fracţiunilor. Aceste curbe permit să se pună în evidenţă, de exemplu: caracterul aromatic sau parafinic (densitate mare sau mică) al fracţiunilor din ţiţeiul cercetat, conţinutul de izo-alcani al benzinelor etc.

In afară de distilarea P.R.F. se mai efectuează uneori distilarea sistem continuu, pentru determinarea curbei de vaporizare în echilibru (V.E.); această curbă prezintă interes, în special în proiectare.

II.3. Clasificarea ţiţeiurilor.

Din cauza varietăţii mari de ţiţeiuri existente în natură, pînă în prezent s-au elaborat multiple sisteme de clasificare, dintre care cele mai utilizate sînt acelea care au la bază compoziţia chimică sau iau în considerare unele proprietăţi fizice ale ţiţeiului sau a unora din fracţiunile sale.

1) După compoziţia chimică, respectiv în funcţie de clasa de hidrocarburi predominantă, ţiţeiurile pot fi împărţite în şapte clase :

- parafinoase;
- parafin-naftenice;
- parafin-aromatice;
- parafin-naftenice-aromatice;
- parafin-aromatice-naftenice;
- naftenice-aromatice;
- aromato-naftenice.

Conform acestei clasificări (Carpatica), majoritatea ţiţeiurilor româneşti sînt parafin-naften-aromatice (52 %), urmează apoi ţiţeiurile parafin-naftenice (37 %), naften-aromatice (8%) şi parafinoase (3 %).

Conform unei clasificări zecimale mai complexe, ţiţeiurile se împart în clase, subclase, grupe etc, după conţinutul în sulf, răşini şi asfaltene, parafină etc. Acest sistem stă la baza clasificării STAS 1951-50 care împarte ţiţeiurile în :

- 2 clase (pînă la 0,5 % S şi peste 0,5 % S);
- 4 subclase (după conţinutul de răşini şi asfaltene);
- 3 grupe (după conţinutul de parafină).

Scanned with OKEN Scanner

Intrucît se mai face o subîmpărţire după principalele proprietăţi ale fracţiunilor de benzină, petrol şi ulei se ajunge la 64 tipuri.

Clasificarea STAS are un domeniu limitat de aplicare, numai pentru unele scopuri de caracterizare.

2) Din categoria sistemelor practice face parte clasificarea care împarte ţiţeiurile în trei clase: neparafinoase (A), semiparafinoase (B) şi parafinoase (C). Titeiurile neparafinoase au păcura cu punctul de congelare sub-15°C, la cele semiparafinoase este cuprins între -14 şi 19°C, iar cel al păcurii parafinoase depăşeşte 20°C.

Titeiurile din grupa A se subîmpart în patru categorii A_1-A_4 după punctul de congelare al fracţiunilor de ulei şi după cifra octanică a benzinei. Titeiurile din ţara noastră se încadrează în următoarele patru tipuri principale A_1, A_3, B şi C.

Intrucît în unele cazuri fracţiunile uşoare ca şi cele grele rezultate din distilarea unui ţiţei pot avea caractere diferite, o clasificare mai amănunţită este aceea care se bazează pe determinarea densităţii la 15,6°C, a două fracţiuni rezultate prin distilarea ţiţeiului într-un aparat special (aparat Hempel) şi anume :

- fracţiunea cuprinsă între 250-275°C, la presiunea normală (fracţiunea cheie I);
- fracţiunea care distilă între 275-300°C, la presiunea de 40 mm col.Hg (fracţiunea cheie II).

Această clasificare împarte ţiţeiurile în nouă clase (tab. II.2).

De asemenea, în prezent, multe sisteme de clasificare corelează două sau mai multe proprietăţi fizice, spre exemplu: viscozitate-densitate, raportul dintre masa moleculară şi densitate, indice de corelaţie (I.C.) etc.

Indicele de corelaţie este funcţie de densitate şi temperatura de fierbere şi se calculează cu ajutorul relaţiei :

$$IC = 473,7\ D - 456,8 + \frac{48640}{T} \qquad (II.1)$$

în care : D este densitatea, la 15,6°C;

T - temperatura medie de fierbere, în °K.

Tab. II.2 Clasificarea ţiţeiurilor pe baza densităţii celor două fracţiuni cheie.

Clasa	Densitatea fracţiunii cheie, $D^{15,6}_{15,6}$		Caracteristicile ţiţeiului după fracţiunea cheie		Simbol	Ţiţeiuri româneşti corespunzătoare
	I	II	I	II		
1		<0,875		Parafinic	PP	Bucşani Ariceşti
2	< 0,825	0,876- 0,943	Parafinic	Intermediar	PI	Băicoi Tintea Mărgineni
3		>0,944		Naftenic	PN	Băicoi
4		<0,875		Parafinic	IP	Arbănaşi
5	0,826- 0,860	0,876- 0,943	Intermediar	Intermediar	II	Băicoi Gura Ocniţei Teiş
6		>0,944		Naftenic	IN	-
7		<0,875		Parafinic	NP	-
8	>0,861	0,876- 0,943	Naftenic	Intermediar	NI	Ochiuri Copăceni
9		>0,944		Naftenic	NN	Moreni Piscuri Buştenari

Indicele de corelaţie permite să se caracterizeze în special distilatele uşoare (benzină, lampant). Distilatele cu indice de corelaţie sub 15 au caracter parafinic, la cele cu valori cuprinse între 15-50 predomină hidrocarburile naftenice sau amestecuri: parafine , naftene şi aromatice, iar cînd valoarea este peste 50 predomină ciclurile aromatice.

Trebuie să specificăm faptul că există încă multe alte sisteme de clasificare şi că studiul proprietăţilor compoziţiei şi clasificării ţiţeiurilor româneşti a făcut obiectul unei monografii, elaborată de G.A.Rădulescu în 1961.

II.4 Prelucrarea ţiţeiului.

Tehnologia modernă de prelucrare a ţiţeiului este specializată pe trei direcţii principale: obţinerea de combustibili şi carburanţi, de lubrifianţi şi de produse petrochimice; complexitatea unei rafinării variind în funcţie de natura ţiţeiului care se prelucrează şi de caracteristicile produselor obţi-

Scanned with OKEN Scanner

nute. Valorificarea țițeiului se realizează printr-o multitudine de procese fizico-chimice, dintre care cele mai importante pot fi clasificate în următoarele grupe :

A. Procese de prelucrare primară, în care materia primă nu suferă modificări chimice :

- desalinarea;
- distilarea atmosferică a țițeiului (distilare primară);
- distilarea păcurii la presiune scăzută (distilare secundară).

B. Procese de prelucrare secundară, cu modificarea conținutului chimic al materiei prime:

- cracarea termică, reducerea viscozității, cocsarea;
- cracarea catalitică, hidrocracarea, hidroformarea, hidrotratarea;
- reformarea termică, catalitică etc.

C. Procese de finisare și de valorificare :

- rafinarea produselor petroliere;
- fracționarea gazelor de sondă și a gazolinei;
- fracționarea gazelor de rafinărie.

La noi în țară în ultimii 25 ani, indicele de complexitate al rafinăriilor a crescut de 6,9 ori, structura principalelor procese tehnologice de prelucrare a rafinării fiind prezentate în tab. II.3.

Tab. II.3 Structura principalelor procese tehnologice de prelucrare în rafinării,% față de distilarea primară :

Distilare în vid	21,0	Reformare catalitică . . .	13,4
Cracare termică	11,6	Hidrofinare motorină . . .	8,5
Cocsare	5,5	Fracționare gaze și gazolină	7,4
Cracare catalitică . . .	18,6	Fabricare bitum	4,0

Producția de materii prime pentru industria petrochimică s-a dezvoltat numai după anul 1960. La producția totală aromaticele contribuie cu circa 1/4, iar alcanii și alchenele cu circa 3/4 (tab. II.4).

Raportînd aceste cifre la prelucrarea de țiței se obține în 1970 o producție de materii prime pentru industria petrochimică de 8,3 %, iar în anul 1975 de 15,5 %. Aceste procentaje

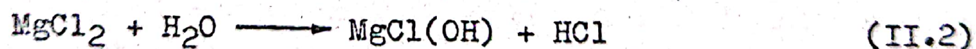
medii se compară favorabil cu acelea ale rafinăriilor din țările cele mai avansate industrial.

Tab. II.4 <u>Produsele petroliere livrate ca materii prime pentru industria petrochimică, mii tone/an.</u>

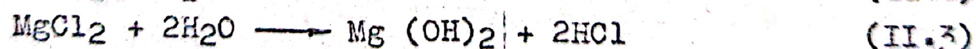
Denumirea produsului	1970	1975
Gaze pentru chimizare	340	560
Fracțiuni de benzină și petrol	420	980
Hidrocarburi aromatice	157	266
Extracte aromatice de ulei și motorină	140	217
Alte produse petroliere	50	200
T o t a l	1107	2223

II.4.1. <u>Desalinarea țițeiului.</u>

La extragerea din zăcămînt țițeiul brut conține cantități variabile de apă în care sînt dizolvate diferite săruri precum și particole solide de nisip și argilă. Aceste substanțe trebuiesc îndepărtate deoarece sărurile, argila și nisipul pot înfunda aparatura, iar apa care pătrunde în aparatele de distilare contribuie la scăderea capacității de producție a instalațiilor, la mărirea consumului de energie calorică și de apă de răcire, îngreuind în același timp și desfășurarea procesului de rectificare. De asemenea, este deosebit de important să se îndepărteze unele săruri ($MgCl_2$, $CaCl_2$) care se hidratează cu formare de acid clorhidric :



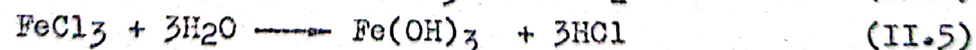
$$MgCl_2 + H_2O \longrightarrow MgCl(OH) + HCl \qquad (II.2)$$



$$MgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2HCl \qquad (II.3)$$



$$2\ Fe + 6HCl \longrightarrow 2FeCl_3 + 3\ H_2 \qquad (II.4)$$



$$FeCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl \qquad (II.5)$$

Cantitatea mică de acid clorhidric care se produce inițial poate să corodeze importante suprafețe metalice.

Separarea nisipului și a celorlalte suspensii solide și uneori a apei se face prin decantare, utilizînd aparate închise pentru evitarea pierderilor de hidrocarburi ușoare.

Pentru purificarea țițeiului emulsionat se pot utiliza mai multe metode, dintre care cele mai folosite sînt: procedeul termochimic și desalinarea cu ajutorul precipitării pe cale electrică.

Scanned with OKEN Scanner

Procedeul termochimic constă în încălzirea țițeiului la 50-60°C cu dezemulsionanți, care dizolvă peliculele separatoare sau care coagulează substanțele care intră în compoziția acestora și le deplasează de la suprafața de separare a fazelor. Drept substanțe demulsionante pot fi folosite: naftenați de amoniu, uleiul roșu turcesc, uleiuri vegetale sulfonate și saponificate cu hidroxizi de sodiu sau amoniu etc.

Desalinarea electrică se realizează prin trecerea emulsiei printr-un cîmp electric de înaltă tensiune, particulele conducătoare (apa sărată) se încarcă cu sarcini electrice și se orientează în cîmp, ceea ce face ca ele să se poată reuni în particule mai mari, care apoi se depun sub influența gravitației ; soluția separată fiind evacuată în mod continuu din aparat. Pentru îndepărtarea cît mai completă a sărurilor din țiței, în prealabil acesta se amestecă cu cantități variabile de apă caldă.

Operația de desalinare electrică se realizează la temperaturi de 85-95°C, presiuni de 6-7 at.; electrozii sînt alimentați la 16,5 Kv, cu o putere de 5 Kw, capacitatea instalațiilor de desalinare electrică fiind de 5000-15000 t/zi.

Țițeiul desalinat are un conținut în apă de 0,03-0,5 % și în săruri minerale de 10-15 mg/l.

Ca urmare a faptului, că în ultimile decenii rafinăriile se amplasează din ce în ce mai des în apropierea piețelor de desfacere, este recomandabil ca operațiile de desalinare și de deshidratare a țițeiului să se efectueze chiar la schelă, evitîndu-se astfel pe de o parte un transport la mare distanță de apă sărată, iar pe de altă parte coroziunea în sistemul de transport.

II.4.2. Distilarea primară (D.A.)

Distilarea primară a țițeiului are drept scop obținerea de fracțiuni cu limite de fierbere determinate: benzine, petrol, motorină, păcură. Primele trei tipuri de fracțiuni constituie "produse albe" și reprezintă 50-55 % din cantitatea de țiței.

Tehnica fracționării țițeiului a evoluat de la fracționarea discontinuă, în blaze, care funcționau pe baza vaporizării diferențiate, la distilarea continuă, în instalații tubulare, care funcționează pe principiul vaporizării în echilibru.

Instalațiile de distilare tubulară, utilizate în industria petrolieră, diferă între ele atît prin utilajul cu care sînt echipate, cît și prin modul de funcționare. Sistemul cel mai simplu este instalația de distilare tubulară cu o singură treap-

tă de vaporizare (fig. II.1). Țițeiul se pompează la o presiune de 6-14 at, prin schimbătoarele de căldură (5),preîncălzindu-se astfel pînă la 150-180°C. Cu această temperatură pătrunde în cuptorul tubular (3) unde se încălzește pînă la 320-

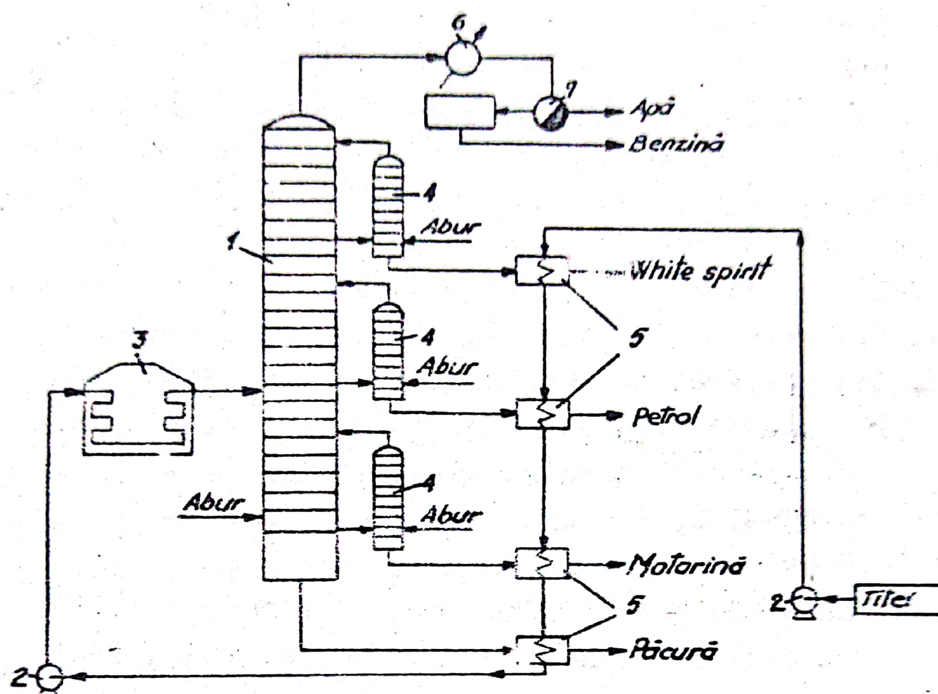


Fig. II.1 Instalație de distilare cu o singură treaptă de vaporizare.

360 C, temperatură la care este vaporizat în proporție de 50% și apoi ajunge în coloana de rectificare (1) a cărei presiune interioară este cu puțin superioară celei atmosferice.

Din cauza detentei de la 6-10 at la 1 at se evaporă o nouă cantitate din fracțiunea lichidă.

Pentru a evita încălzirea țițeiului la o temperatură prea înaltă - ceea ce ar duce la descompuneri termice și la degradarea fracțiunilor - și pentru a ușura distilarea fracțiunilor grele, la baza coloanei de rectificare se introduce abur de "stripare" a păcurii. De asemenea, pentru a corecta caracteristicile de distilare și fracțiunile laterale ale coloanei sînt stripate cu abur, în coloane separate (4) numite stripere, în care, de fapt are loc o rectificare suplimentară a fracțiunilor respective. Aburul, împreună cu vaporii de hidrocarburi mai ușoare degajate din striper se reîntorc în coloana princi-

pală, deasupra talerului de pe care s-a scos fracţiunea laterală.

Aburul împreună cu vaporii de benzină uşoară, care ies pe la vîrful coloanei, trec printr-un răcitor cu apă (6) şi după condensare se separă prin decantare (7).

Instalaţia de distilare primară a ţiţeiului se construieşte uneori cu două coloane de rectificare, cu dublă vaporizare în echilibru (fig. II.2).

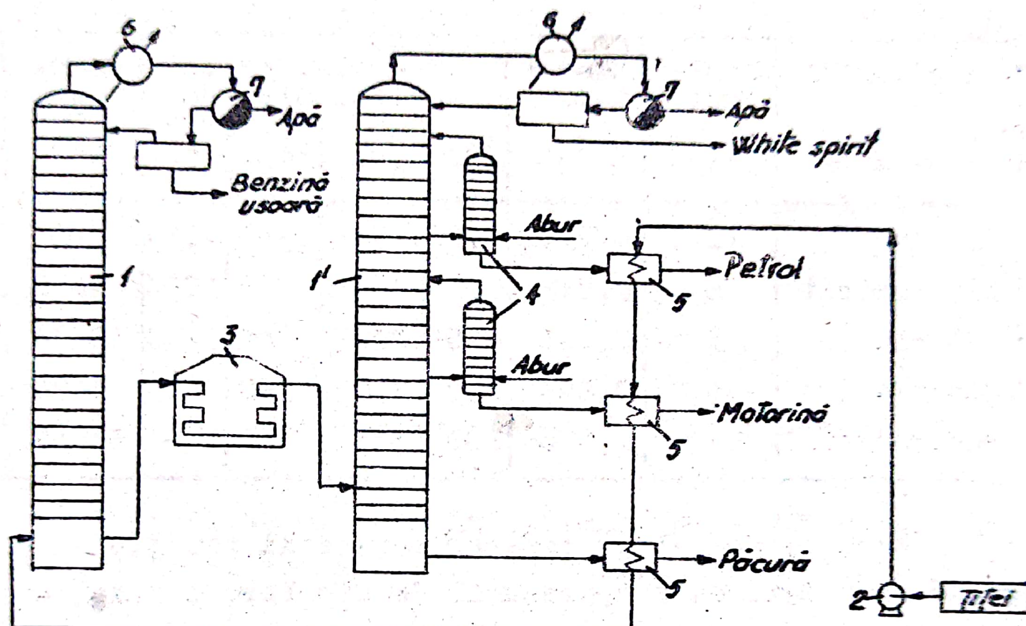


Fig.II.2. Instalaţia de distilare a ţiţeiului cu dublă vaporizare.
1,1'-coloane de rectificare;2-pompă;3-cuptor tubular;4-stripere;5-schimbătoare de căldură;6-răcitor;7-separator.

Acest tip de instalaţie prezintă o serie de avantaje , spre exemplu:

- Separarea celor mai volatile fracţiuni, înainte de trecerea prin cuptorul tubular reduce contrapresiunea la pompa de alimentare.
- Prima coloană poate să lucreze sub presiune, tensiunea de vapori a benzinei putînd să fie astfel reglată încît să nu mai fie nevoie de stabilizarea ulterioară a acesteia.
- In prima coloană se pot îndepărta majoritatea compuşilor care provoacă coroziune.

Gradul de separare al fracţiunilor la distilarea primară a ţiţeiului depinde de numărul de talere din coloană şi de ra-

Scanned with OKEN Scanner

ţia de reflux. Intrucît, punctele iniţiale şi finale nu se determină cu precizie suficientă s-a propus că pentru aprecierea gradului de separare să se utilizeze diferenţa de temperatură între punctele cu 5 % şi 95 % distilat. Valorile din tab. II.5 se referă la un grad mediu de separare, cu reflux obişnuit.

Tab. II.5 Gradul de separare obţinut într-o instalaţie de distilare a ţiţeiului.

Fracţiunea	Numărul de talere	Densitatea la 15°C	Temperatura de distilare, °C				Rand. % greut.	Compoziţia
			iniţial	5% dist.	95% dist.	final.		
Benzină	18	0,750	50	72	150	162	12-18	C_5-C_{10}
White spirit	8	0,816	152	160	193	205	4- 8	C_7-C_{10}
Petrol	5	0,856	205	210	248	260	10-20	C_{10}-C_{15}
Motorină	4	0,893	230	250	350	365	13-22	C_{10}-C_{20}
Păcură	-	0,970	280	325	-	-	38-58	$>C_{20}$

Numărul de talere necesar separării fracţiunilor de ţiţei scade cu creşterea temperaturii de fierbere a fracţiunilor, deoarece cerinţele de separare sînt mult mai mici la fracţiunile grele şi foarte complexe.

Cantitatea de abur de stripare introdusă variază cu natura ţiţeiului şi cu tipul de instalaţie utilizat fiind, în general, de circa 1,5-7 % din greutate la striparea fracţiunilor laterale şi 3-15 % greutate la striparea păcurii.

Randamentele în diferite fracţiuni care rezultă la distilarea primară depind de condiţiile tehnologice şi de natura ţiţeiului supus prelucrării.

Caracterizarea fracţiunilor obţinute.

Benzinele.

Folosite în special drept carburant pentru motoare, sînt caracterizate prin: curba de distilare, tensiunea de vapori şi comportarea la ardere în motor (cifra octanică).

- Curba de distilare, se determină supunînd distilării 100 cm³ benzină, cu o viteză de 4-5 cm³/minut, într-un aparat standard ASTM (STAS 36-67); se măsoară temperatura iniţială şi finală de fierbere, precum şi limitele de temperatură pentru fiecare 10 cm³ de distilat obţinut.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a se putea prevedea uşurinţa cu care porneşte motorul, durata de încălzire, tendinţa de formare a "dopurilor de gaze" în conductele de alimentare a motorului interesează temperatura la care distilă, circa 50-90 % din benzină, precum şi temperatura finală de fierbere. Pentru automobile, benzinele de iarnă trebuie să distile, în proporţie de 90 %, pînă la 150-175°C, iar cele de vară pînă la 195-200°C.

- Tensiunea de vapori se determină prin încălzirea benzinei la 37,8°C (100°F) într-un aparat special (bomba Reid), în care raportul dintre volumul benzinei lichide şi volumul spaţiului de aer de deasupra este de 1:4 şi se măsoară presiunea (STAS 121-60).

O benzină cu tensiune de vapori ridicată (prea volatilă) produce dopuri de gaze, care pot provoca oprirea motorului sau pot îngreuia pornirea lui, iar una cu tensiune de vapori joasă (puţin volatilă) nu permite pornirea motorului în timpul iernii.

- Cifra octanică. Comportarea amestecului de vapori de benzină şi aer în cilindrul motorului, în decursul procesului de ardere, trebuie să satisfacă între altele următoarele condiţii :

a) Arderea să nu aibă un caracter exploziv şi să decurgă cu o astfel de viteză încît să se desfăşoare pe toată lungimea pistonului.

b) Amestecul de aer şi benzină să nu se autoaprindă prematur în timpul compresiei.

Benzinele care corespund acestor condiţii se numesc benzine antidetonante. Antidetonanţa se exprimă prin cifra octanică ce se determină experimental cu motoare speciale, cu raport de compresie reglabil, după metodele "Motor" şi "Research" (STAS 26-57).

In metoda "Motor", determinarea se execută la turaţii mari ale motorului (900 rot/min.), iar în metoda "Research" la turaţii mici (600 rot./min.). Faţă de cifra octanică Motor (CO/M), cifra octanică Research (CO/R) permite o corelare mai bună cu comportarea motoarelor moderne, de aceea în ultimii ani se preferă utilizarea valorii cifrei octanice Research.

Drept etaloane de referinţă s-au luat izo-octanul (2,2,4-trimetil pentanul) căruia i s-a atribuit cifra octanică de 100 şi n-heptanul, cu valoarea zero; amestecurile de diferite proporţii de n-heptan şi izo-octan vor avea cifre octanice cu valori între 0 şi 100, constituindastfel o scară etalon pentru

benzine; spre exemplu: o benzină cu CO = 92 se comportă în motorul de referință ca un amestec format din 92 % izo-octan și 8 % n-heptan.

La diferitele clase de hidrocarburi, cifra octanică crește în ordinea : parafine < naftene < izo-parafine < aromate (tab. II.6).

Cu cît o benzină are cifră octanică mai mare, cu atît puterea motorului crește, iar consumul de benzină scade; spre exemplu: ridicînd cifra octanică a benzinei de la 75 la 100 puterea motorului crește cu 26,7 %, în timp ce consumul de benzină scade cu 5 %. Benzinele de distilare primară au cifra octanică mică 45-50.

Benzine cu cifră octanică mai mare se obțin prin prelucrarea secundară a țițeiului și prin adăugarea de izo-parafine sintetice sau hidrocarburi aromatice alchilate. Totodată, calitatea benzinelor poate fi sensibil îmbunătățită prin adăugare de aditivi, antidetonanți. Rezultate bune s-au obținut folosind tetraetilul de plumb (TEP) care se adaugă în proporție de 0,8 ml/l în benzinele pentru automobile și pînă la 1,5 ml/l în cele de aviație. Deoarece tetraetilul de plumb se descompune la arderea benzinei în cilindrii motorului, formînd depunere de oxid sau sulfat de plumb, acesta nu se adaugă ca atare ci sub formă de lichid etilic, cu următoarea compoziție :

Tetraetil-plumb	61,48 %
Dibromură de etilen	17,86 %
Diclorură de etilen	18,81 %
Colorant, lampant, inhibitor etc. . . .	1,85 %

Procedeul se numește "etilare" iar benzina rezultată "benzină etilată".

In ultimii ani s-au cercetat și utilizat și alți aditivi antidetonanți: tetrametil-plumbul, alchilii micști de tetrametil- și tetraetil-plumb, precum și adăugarea altor tipuri de aditivi, spre exemplu: aditivi antioxidanți (derivați alchilici ai fenolilor, amino-fenolilor și fenilen-diaminelor) și anticorozivi (unii alcooli, amine, fosfați), detergenți în proporție de 4-100 p.p.m.

Pe lîngă aditivii cu acțiune specifică menționați, au apărut în ultimul timp, pe plan mondial, aditivi polifuncționali (de exemplu: amestec de dimetil-amină și crezil-difenil-fosfat), care se recomandă a se adauga în proporție de 20-360 p.p.m.

Tabelul II.6. Cifra octanică (C.O) a unor hidrocarburi.

Clasa	Hidrocarbura	C.O Motor	C.O Research
n-parafine	n-butan	90,1	93,6
	n-pentan	61,9	61,9
	n-hexan	26,0	24,8
	n-heptan	0	0
	n-octan	-	62,0
iso - parafine	2-metil-butan	90,3	92,3
	2,2-dimetil-butan	93,4	91,8
	2,2,3,3-tetrametil-butan	100,0	-
	2-metil-pentan	73,0	73,4
	2,3-dimetil-pentan	98,0	88,5
	2,2,3-trimetil-pentan	99,0	-
	2-metil-heptan	23,8	21,7
	2,2,6-trimetil-heptan	78,7	-

Clasa	Hidrocarbura	C.O Motor	C.O Research
olefine	2-butilenă	83,0	-
	2-pentenă	80,0	98,0
	2-hexenă	78,0	89,0
	2-heptenă	-	70,0
	1-octenă	34,7	28,7
	ciclohexenă	63,0	83,9
naftene	Ciclopentan	85,0	100,0
	metil-ciclopentan	28,1	31,2
	ciclohexan	78,6	83,0
	etil-ciclohexan	40,8	45,6
	propil-ciclohexan	14,0	17,8
aromatice	Benzen	-	100
	etil-benzen	97,9	-
	propil-benzen	98,7	-
	izopropil-benzen	99,3	-
	o,m,p-xileni	100,0	100
	toluen	-	100
	cumen	99,3	-

Scanned with OKEN Scanner

In afară de carburanţi, benzinele sînt utilizate pe scară largă şi drept solvenţi pentru extragerea grăsimilor, în industria de lacuri şi vopsele, la prelucrarea cauciucului etc. In STAS 45-63 sînt prevăzute 10 tipuri de benzine de extracţie cu limitele de fierbere cuprinse între 60 şi 150°C.

White-spiritul.

Reprezintă o benzină grea (tab. II.5) care se utilizează în general, ca solvent pentru lacuri, vopsele şi insecticide (STAS 44-67).

Petrolul.

Se obţine în mod obişnuit, de diferite calităţi;de exemplu:

- Petrol lampant, cu interval de distilare 200-300°C, folosit pentru ars în lămpi, în sobe de încălzire şi în maşini de gătit. Trebuie să fie limpede, să aibă un punct de inflamabilitate peste 40°C şi să fie bine rafinat, respectiv să nu conţină hidrocarburi aromatice (ard cu mult fum) sau compuşi cu sulf (produc miros neplăcut). In STAS 174-54 şi 3229-52 sînt date caracteristicele celor trei tipuri de petrol lampant folosite la noi .

- Petrol destinat turboreactoarelor, cu interval de distilare 150-280°C, trebuie să aibă temperatura de congelare sub 60°C şi să conţină maxim 25 % hidrocarburi aromatice (STAS 1000-53).

Motorina.

Se foloseşte în principal, drept combustibil pentru motoarele Diesel.

Acestui combustibil i se cere să aibă proprietăţi opuse benzinei,respectiv hidrocarburile componente trebuie să se oxideze cu uşurinţă astfel încît autoaprinderea să se producă într-un timp foarte scurt.

Motorinele bogate în hidrocarburi aromatice şi izoalcani se autoaprind la temperaturi mai ridicate, în timp ce motorinele cu conţinut ridicat de n-alcani se autoaprind la temperaturi mai scăzute. Din această cauză, în funcţie de comportarea lor, clasele de hidrocarburi se aşează în ordine inversă celei corespunzătoare cifrei octanice :

hidrocarburi aromatice < izo-alcani < cicloalcani < n-alcani

Comportarea motorinelor în motoare Diesel este exprimată prin indicele Diesel (I.D.) sau prin cifra cetanică (C.C.).

Indicele Diesel este numeric egal cu produsul dintre den-

sitatea motorinei, exprimată în grade A.P.I. şi punctul de anilină, exprimat în °F, împărţit la 100 (STAS 50-59). Transformînd gradele A.P.I., în densitate relativă şi gradele °F în °C, se obţine următoarea expresie a indicelui Diesel:

$$I.D = 2,367\ (t + 17,8)\left(\frac{1,076}{d + 0,004} - 1\right) \qquad (II.6)$$

în care: t este punctul de anilină, în °C (respectiv temperatura cea mai joasă la care volume egale de anilină proaspăt distilată şi fracţiune petrolieră formează o singură fază omogenă) ;

d – densitatea la 20°C.

Indicele Diesel este suficient în multe cazuri, fiind totodată şi uşor de determinat; însă, la adăugare de aditivi pentru micşorarea întîrzierii la aprindere, nu mai are semnificaţie; în acest caz se determină cifra cetanică.

Pentru exprimarea cifrei cetanice s-au luat drept etaloane de referinţă α-metil naftalina ($C_{10}H_7 \cdot CH_3$) căreia i s-a atribuit cifra cetanică zero şi hexadecanul ($C_{16}H_{34}$) pentru cifra cetanică 100 (STAS 6918-64). Cifra cetanică a motorinelor pentru motoare Diesel trebuie să fie cuprinsă între 35-55. Condiţiile de calitate a motorinelor obţinute la noi în ţară sînt date în STAS 240-66.

Păcura.

Reziduul rezultat la distilarea primară a ţiţeiului este utilizat drept combustibil (singur sau în amestec cu reziduurile de la cracare), la obţinerea uleiurilor minerale şi a parafinei şi ca materie primă în prelucrarea secundară.

II.4.3. Distilarea păcurii la presiune scăzută (distilare secundară – DV).

Are drept scop principal obţinerea uleiurilor minerale şi a distilatelor grele folosite, în special, ca materii prime pentru procesele de prelucrare distructivă (cracare, hidrocracare etc).

Uleiurile minerale de calitate superioară se obţin din păcură parafinoasă şi semiparafinoasă; dintre ţiţeiurile din ţara noastră cele care dau o păcură bună pentru fabricarea uleiurilor sînt : ţiţeiurile de Buştenari, Băicoi, Gura Ocniţei, Ceptura, Pişcuri şi Copăceni.

Deoarece fracţiunile uleioase încep să fiarbă la temperaturi în jur de 400°C, pentru a evita descompunerea termică a hidrocarburilor se aplică distilarea la vid (50-90 mm col. Hg) şi în prezenţa aburului. Consumul de abur este variabil în funcţie de natura păcurii, de procentul ce trebuie evaporat şi de presiunea din zona de vaporizare; în general este cuprins între 10-30 % greutate faţă de materia primă.

In practică distilarea păcurii se realizează în două variante tehnologice :

- Conform primei variante, păcura este supusă distilării obţinîndu-se fracţiuni de uleiuri brute, care apoi sînt supuse operaţiei de rafinare cu solvenţi selectivi.

- In varianta a doua, păcura este supusă unei distilări preliminare pentru separarea motorinei reziduale şi obţinerea unui ulei total numit "bulc". După rafinarea cu solvenţi selectivi, uleiul total se distilă în vid, pentru obţinerea directă a fracţiunilor de ulei rafinate.

Din considerente economice se preferă prima variantă întrucît cuprinde cuplarea instalaţiei de distilare atmosferică cu cea de distilare în vid (fig. II.3).

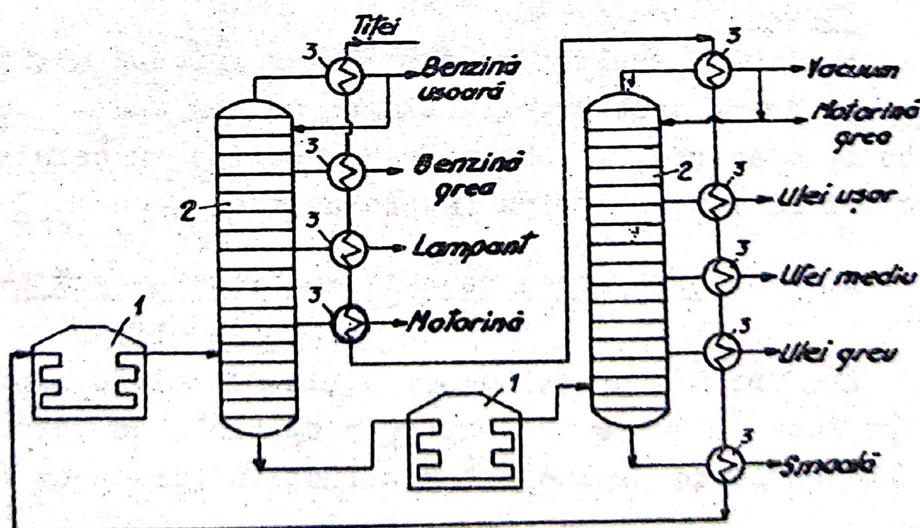


Fig.II.3. Schema simplificată a unei instalaţii de distilare atmosferică şi în vid (DAV).
1-cuptoare tubulare; 2-coloane de rectificare; 3-schimbătoare de căldură.

O asemenea instalaţie prezintă o serie de avantaje ca : economie de combustibil pentru încălzirea materiei prime, reducerea numărului necesar de rezervoare, pompe, conducte etc., centralizarea aparatajului de comandă şi optimizarea întregului proces tehnologic.

Pentru prima oară, în ţara noastră, o astfel de instalaţie cu o capacitate de 3.000.000 t/an, a fost pusă în funcţiune la rafinăria Brazi, în 1963.

Caracterizarea uleiurilor minerale.

Uleiurile minerale se caracterizează prin: onctuozitate, viscozitate, variaţia viscozităţii cu temperatura (indice de viscozitate), sensibilitatea la oxidare, cifra de cocs etc.

Onctuozitatea reprezintă proprietatea de a da filme rezistente la compresiune. Se îmbunătăţeşte prin adăugare de aditivi (derivaţi halogenaţi, alcooli şi acizi superiori, uleiuri vegetale).

Viscozitatea trebuie să fie suficient de mare pentru ca lubrifiantul să reziste la presiunea dintre suprafaţa pieselor în mişcare, fără însă a depăşi anumite limite care ar face ca frecarea în interiorul lubrifiantului să devină prea mare. In tehnică, viscozitatea se exprimă în unităţi convenţionale: Engler (STAS 117-66), Saybolt, Redwood etc., după numele autorului aparatului utilizat. Unităţile convenţionale nu au o semnificaţie fizică;sînt pe cale de a fi înlocuite prin viscozitatea dinamică, exprimată în poise sau centipoise (CP) sau cinematică, în stokes sau centistokes (cSt).

Viscozitatea uleiului poate fi mărită prin adăugare de substanţe macromoleculare, spre exemplu: polimerul eterului vinil-butilic normal sau al izobutenei.

Indicele de viscozitate (I.V) reprezintă un indice de calitate al uleiului în ceea ce priveşte variaţia viscozităţii cu temperatura (STAS 55-58).

Cu cît un ulei are un indice de viscozitate mai ridicat, cu atît este mai bun, respectiv variaţia viscozităţii cu temperatura este mai mică.

Punctul de inflamabilitate, respectiv temperatura minimă la care vaporii de ulei se aprind în aer, se determină cu aparatul Marcuson (STAS 32-56); un ulei de calitate trebuie să aibă un indice de inflamabilitate cît mai înalt.

Stabilitatea la oxidare a uleiurilor reprezintă de asemenea, o caracteristică importantă. Se poate mări prin adăugare

de aditivi antioxidanţi cum ar fi: amine, sulfuri, fenoli, fenoli-alchilaţi, alchil-fosfine etc.

Cifra de cocs (Conradson) reprezintă reziduul rezultat la pirogenarea uleiului, în condiţii standardizate (STAS 28-59); se calculează conform relaţiei :

$$\%\ cocs = (m/m_1) \cdot 100 \qquad (II.7)$$

unde : m reprezintă masa de cocs, g;

m_1 - masa probei de ulei, g.

In general uleiurile viscoase sau cele reziduale au o cifră de cocs mai mare (1,5 - 3 %) decît uleiurile uşoare (0,02-0,1 %). Determinarea cifrei de cocs are importanţă deosebită în cazul uleiurilor uzate, valoarea ei dînd indicaţii asupra gradului de oxidare.

Dintre produsele petroliere, uleiurile sînt cele mai numeroase şi mai variate ca sortiment, compoziţie, proprietăţi şi întrebuinţări, de aceea o clasificare unitară a lor nu s-a realizat încă. Cea mai des utilizată a fost clasificarea GOST, care împarte uleiurile în două categorii: lubrifiante şi nelubrifiante. Conform STAS 871-68 (aplicabil de la 1.I.1971) uleiurile au fost clasificate pe baza utilizării lor în opt categorii :

- Uleiuri pentru motoare, notate cu M (motoare cu aprindere prin scînteie), cu D (motoare cu aprindere prin compresie Diesel) sau cu AVT (pentru aviaţie).
- Uleiuri pentru transmisiile autovehiculelor, notate cu T
- Uleiuri pentru maşini şi utilaje industriale,notate cu I (uleiuri industriale) şi C (uleiuri de cilindru), Tb (uleiuri de compresoare), F (pentru instalaţii frigorifice) etc.
- Uleiuri pentru instalaţii hidraulice, H.
- Uleiuri electroizolante, Tr (pentru uleiurile de transformator) şi CEL (pentru cele folosite la impregnarea cablurilor electrice).
- Uleiuri pentru prelucrarea metalelor: P (pentru uleiuri neemulsionabile) şi PE (pentru cele emulsionabile).
- Uleiuri pentru tratamente termice: TT.
- Uleiuri pentru alte întrebuinţări, de exemplu: pentru fibre textile, pentru aparate şi mecanisme fine etc.

Indicativul este completat cu cifre care arată viscozitatea sau temperatura de inflamabilitate. Totodată, după STAS 871-49 uleiurile pentru motoare şi utilaje industriale sînt împărţite în patru grupe după indicele de viscozitate (tab. II.7).

Tab. II.7 Clasificarea uleiurilor după STAS 871-49.

Grupa :	Indice de viscozitate
100	fără condiţie
200	min. 40
300	min. 60
400	min. 90

Uleiurile din fiecare grupă se subîmpart în mai multe tipuri după viscozitatea Engler la 50°C (de la 3 la 30°E), indicată prin ultimile două cifre: de exemplu un ulei cu indicativul 420 are un indice de viscozitate de cel puţin 90 şi respectiv 20°E, la 50°C.

II.4.4. Cracarea termică.

Cantităţile în care diverse fracţiuni petroliere se obţin prin prelucrarea primară a ţiţeiului (tab. II.5) nu corespund proporţiilor în care acestea sînt cerute de consumatori; în deosebi, s-a pus problema găsirii unor procedee prin care să se mărească producţia de benzină prin prelucrarea fracţiunilor grele (motorină, păcură).

Cracarea termică reprezintă primul procedeu de prelucrare distructivă apărut în rafinării (1890). Acest proces constă în scindarea hidrocarburilor superioare, aflate în fracţiunile petroliere grele, în hidrocarburi mult mai uşoare, componenţii de bază ai benzinei şi gazelor de rafinărie, sub influenţa temperaturii şi presiunii.

Intrucît în cracare se formează şi produse mai grele ca materia primă folosită -cocs- urmează că procesul de cracare termică este un proces complex de scindare şi sinteză. Reacţiile care se produc în decursul cracării pot fi împărţite în următoarele grupe :

- reacţii de scindare a moleculelor, cu ruperea legăturii C - C ;
- reacţii de dehidrogenare, desfacerea legăturii C-H;
- reacţii de izomerizare;
- reacţii de sinteză: polimerizare, ciclizare, condensare.

Reacţiile din primele două grupe sînt endoterme, sînt în general, reacţiile principale; reacţiile din celălalte grupe sînt exoterme şi secundare; ele au loc plecînd de la produse formate în cursul reacţiilor primare.

Cracarea alcanilor.

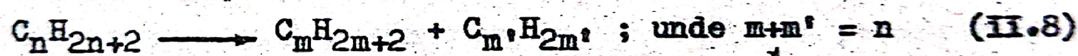
Desfăşurarea reacţiilor de scindare şi dehidrogenare este condiţionată de energia legăturii între atomii de C-C şi C-H în diversele tipuri de hidrocarburi existente în masa de reacţie (tab. II.8).

Tab. II.8 Energiile de legătură în diversele clase de hidrocarburi.

C-C (alifatic)	58,6 Kcal/mol
C=C (olefinic)	100,0 Kcal/mol
C-C)aromatic)	92,0 Kcal/mol
C-C (catene laterale alifatice pe ciclu aromatic)	80,0 Kcal/mol
C-H (alifatic)	92,5 Kcal/mol
C-H (aromatic)	100,7 Kcal/mol

Se constată că stabilitatea termică a alcanilor este mai mică decît a alchenelor sau a hidrocarburilor aromatice; de asemenea, mai uşor se va produce, prin încălzire, ruperea legăturilor C-C decît C-H, deci mai favorizată este reacţia de scindare, decît cea de dehidrogenare.

Scindarea şi dehidrogenarea alcanilor se poate prezenta prin formulele generale :



$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_mH_{2m+2} + C_{m'}H_{2m'} \; ; \text{ unde } m+m' = n \qquad (II.8)$$



$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_nH_{2n} + H_2 \qquad (II.9)$$

Aplicînd acestor reacţii ecuaţiile energiilor libere de formare din elemente ale alcanilor şi alchenelor (v.partea I-a, anexa 2) se ajunge la următoarele relaţii :

$$\Delta G_T^o = 18.940 - 33{,}8\ T, \text{ pentru reacţia de cracare} \qquad (II.10)$$

$$\Delta G_T^o = 30.200 - 33{,}8\ T, \text{ pentru reacţia de dehidrogenare} \qquad (II.11)$$

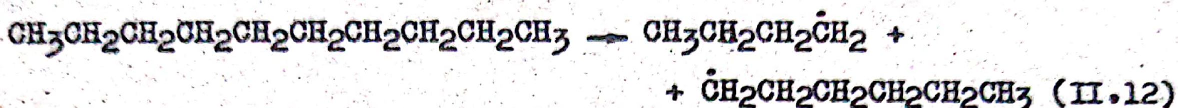
Folosind aceste relaţii, care nu depind de greutatea moleculară pentru alcanii cu mai mult de patru atomi de carbon în moleculă, se observă că la temperaturi mici ambele reacţii au energii libere pozitive, deci sînt imposibile din punct de vedere termodinamic. Temperatura la care cracarea devine posibilă este de circa 300°C (ΔG = 0, la 270°C) şi pentru dehidrogenare la peste 600°C (ΔG = 0, la 622°C).

Practic procesul de cracare termică se conduce la temperaturi între 400-650°C, cînd predomină reacţiile de cracare şi

Scanned with OKEN Scanner

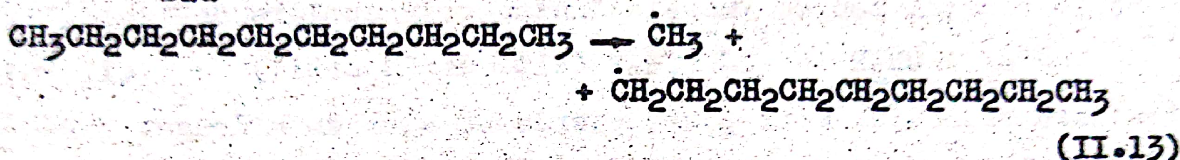
ruperea avînd loc de preferință la mijlocul lanțului între 450-550°C, și la capete, cu eliminare de CH_4, la temperaturi mai mari.

Asupra mecanismului reacției de cracare a alcanilor s-au emis mai multe ipoteze; în prezent, se consideră că procesul decurge printr-o reacție radicalică înlănțuită, legătura C-C rupîndu-se homolitic cu formarea a doi radicali. De exemplu: cracarea n-decanului :



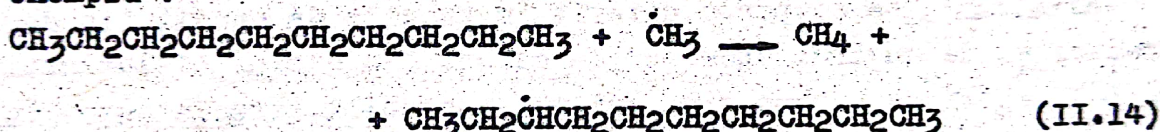
$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \quad (II.12)$$

sau



$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \quad (II.13)$$

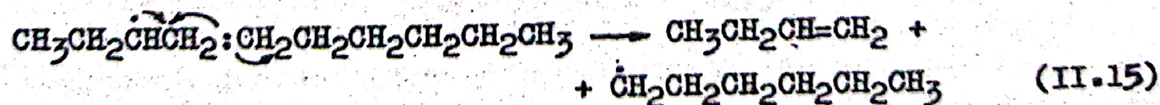
Un radical mic format ($\dot{C}H_3$) extrage un atom de hidrogen din molecula de alcan superior, aflat în masa de reacție, spre exemplu :



$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3CH_2\dot{C}HCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \quad (II.14)$$

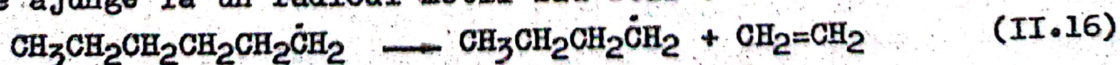
Acest atac poate avea loc la toate pozițiile din moleculă, proporția de diferiți radicali formați fiind guvernată de considerații statistice și de ușurința de rupere a legăturii C-H. După Kossiakov și Rice, la temperatura de 500°C, viteza relativă de captare a unui atom de hidrogen de la un carbon terțiar, secundar sau primar este de 13,4;3,66;1, deci preferențial captarea se va face de la un carbon terțiar, iar în lipsa acestuia de la unul secundar.

Radicalul secundar format se scindează în poziția β față de carbonul radicalic cu formarea unei alchene și a unui nou radical; de exemplu :



$$CH_3CH_2\dot{C}HCH_2{:}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 + \dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \quad (II.15)$$

Radicalul alchil primar format prin această scindare β sau prin homoliza alcanului (II.12) continuă scindările β pînă se ajunge la un radical metil sau etil :

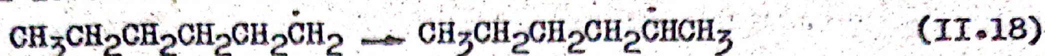


$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\dot{C}H_2 + CH_2{=}CH_2 \quad (II.16)$$



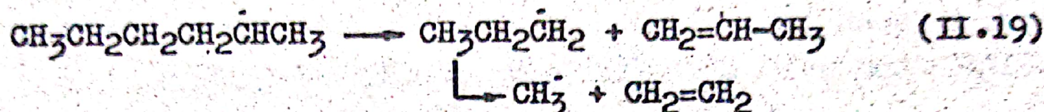
$$CH_3CH_2CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3\dot{C}H_2 + CH_2{=}CH_2 \qquad (II.17)$$

sau se pot produce izomerizări, electronul impar trecînd la un atom de carbon secundar :



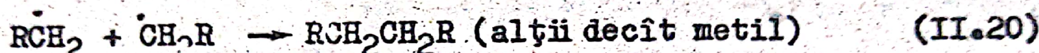
$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2\dot{C}HCH_3 \qquad (II.18)$$

iar noul radical format se scindează cu formare de alte alchene:



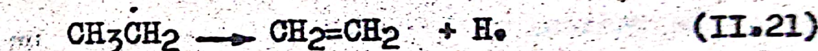
$$CH_3CH_2CH_2CH_2\dot{C}HCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\dot{C}H_2 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \qquad (II.19)$$
$$\longrightarrow \dot{C}H_3 + CH_2{=}CH_2$$

Radicalii: $\dot{C}H_3$, $C_2\dot{H}_5$, $C_3\dot{H}_7$ etc. formați inițiază un nou lanț de reacții sau se încheie lanțul prin cuplare de radicali:



$$R\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2R \longrightarrow RCH_2CH_2R \text{ (alții decît metil)} \qquad (II.20)$$

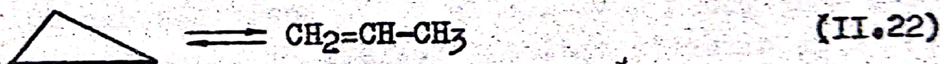
Totodată radicalul etil poate pierde un atom de hidrogen formînd etena :



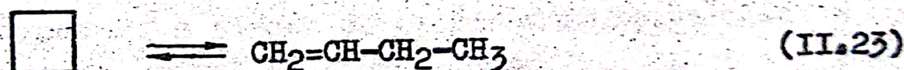
$$CH_3\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H\cdot \qquad (II.21)$$

<u>Cracarea cicloalcanilor</u>.

Cicloalcanii se comportă diferit în funcție de condițiile de cracare și de numărul atomilor de carbon din ciclu. Cicloalcanii cu 3-4 atomi de carbon sînt cei mai nestabili, trecînd ușor în olefinele corespunzătoare :



$$\rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}CH_3 \qquad (II.22)$$



$$\rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \qquad (II.23)$$

Ciclurile cu 5 atomi de carbon sînt cele mai stabile din punct de vedere termic și din această cauză apar în cantități apreciabile în benzinele de cracare. Ciclurile cu 6 atomi de carbon au o stabilitate termică a ciclului pînă la temperaturi de circa 600°C cînd încep reacțiile de dehidrogenare :



$$\longrightarrow \quad + 3H_2 \qquad (II.24)$$

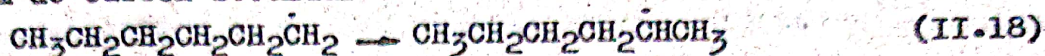
Cînd cicloalcanul are catene laterale, acestea se scindează destul de ușor, la temperaturi peste 450°C, cu formarea unui radical care urmează mecanismul indicat la alcani.

Cracarea cicloalcanilor nu a fost decît parțial studiată și deci nu este bine cunoscută. Totuși s-a stabilit că materiile prime care conțin un procent ridicat de cicloalcani dau un randa-



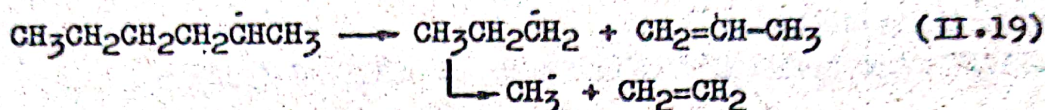
$$CH_3CH_2CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3\dot{C}H_2 + CH_2{=}CH_2 \qquad (II.17)$$

sau se pot produce izomerizări, electronul impar trecînd la un atom de carbon secundar :



$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2\dot{C}HCH_3 \qquad (II.18)$$

iar noul radical format se scindează cu formare de alte alchene:



$$CH_3CH_2CH_2CH_2\dot{C}HCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\dot{C}H_2 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \qquad (II.19)$$
$$\hookrightarrow \dot{C}H_3 + CH_2{=}CH_2$$

Radicalii: $\dot{C}H_3$, $C_2\dot{H}_5$, $C_3\dot{H}_7$ etc. formați inițiază un nou lanț de reacții sau se încheie lanțul prin cuplare de radicali:



$$R\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2R \longrightarrow RCH_2CH_2R \text{ (alții decît metil)} \qquad (II.20)$$

Totodată radicalul etil poate pierde un atom de hidrogen formînd etena :



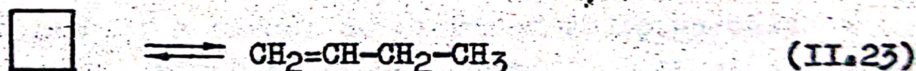
$$CH_3\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H\cdot \qquad (II.21)$$

Cracarea cicloalcanilor.

Cicloalcanii se comportă diferit în funcție de condițiile de cracare și de numărul atomilor de carbon din ciclu. Cicloalcanii cu 3-4 atomi de carbon sînt cei mai nestabili, trecînd ușor în olefinele corespunzătoare :



$$\rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}CH_3 \qquad (II.22)$$



$$\rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \qquad (II.23)$$

Ciclurile cu 5 atomi de carbon sînt cele mai stabile din punct de vedere termic și din această cauză apar în cantități apreciabile în benzinele de cracare. Ciclurile cu 6 atomi de carbon au o stabilitate termică a ciclului pînă la temperaturi de circa 600°C cînd încep reacțiile de dehidrogenare :



$$\longrightarrow + 3H_2 \qquad (II.24)$$

Cînd cicloalcanul are catene laterale, acestea se scindează destul de ușor, la temperaturi peste 450°C, cu formarea unui radical care urmează mecanismul indicat la alcani.

Cracarea cicloalcanilor nu a fost decît parțial studiată și deci nu este bine cunoscută. Totuși s-a stabilit că materiile prime care conțin un procent ridicat de cicloalcani dau un randa-

mant redus în etenă şi mai mare de butadienă, decît în cazul unei materii prime care conţine un procent mare de alcani. Aceasta a condus la presupunerea următorului mecanism :

$$\text{Radical cyclohexyl} \xrightarrow{\text{scindare } \beta} \text{Radical hexenil} \quad (II.25)$$

$$\dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + \dot{C}H_2CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{-H^\bullet} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \quad (II.26)$$

<u>Cracarea hidrocarburilor aromatice.</u>

Hidrocarburile aromatice au stabilitatea termică cea mai mare; nucleul benzenic nu este capabil să se scindeze; din contra se caracterizează prin reacţii de condensare, iar ca rezultat al unei condensări înaintate se formează cocsul.

Dacă hidrocarburile aromatice sînt alchilate, pierd catenele laterale cu atît mai uşor cu cît acestea sînt mai lungi :

$$C_6H_5{-}C_4H_9 \longrightarrow C_6H_6 + CH_3CH_2CH{=}CH_2 \quad (II.27)$$

Grupele metil şi etil sînt cele mai legate de nucleu; în cazul hidrocarburilor aromatice metilate, condensarea se face prin intermediul grupării metil; spre exemplu toluenul trece în dibenzil :

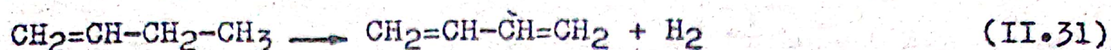
$$2\ C_6H_5{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}C_6H_5 + H_2 \quad (II.28)$$

<u>Cracarea alchenelor.</u>

Alchenele formate în timpul procesului de cracare, la rîndul lor, în funcţie de condiţiile de temperatură, presiune şi durata de încălzire (timp de contact) se pot scinda în alchene cu masă moleculară mai mică sau în alcadiene şi metan , dehidrogena sau polimeriza ; spre exemplu :

$$C_5H_{10} \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \quad (II.29)$$

$$C_5H_{10} \longrightarrow CH_4 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \quad (II.30)$$

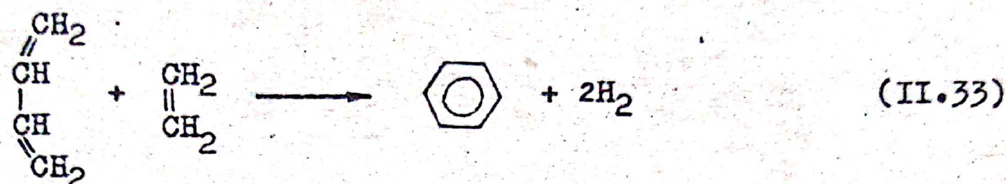


$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2 \qquad (II.31)$$



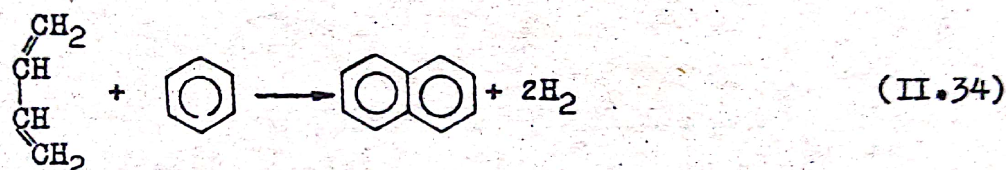
$$m\ C_nH_{2n} \longrightarrow (C_nH_{2n})_m \qquad (II.32)$$

De asemenea, alchenele pot condensa cu alcadienele cu formare de hidrocarburi aromatice; de exemplu din etenă și butadienă se formează benzen :



(II.33)

sau din butadienă și benzen se poate forma naftalina :



(II.34)

Deci, reacțiile termice ale alchenelor contribuie în mare măsură la formarea cocsului și influențează mult compoziția produselor obținute.

Factorii care influențează procesul de cracare sînt : calitatea materiei prime, temperatura, presiunea și timpul de contact.

a) Calitatea materiei prime și compoziția chimică a acesteia influențează mult calitatea și cantitatea produselor obținute. Astfel cu cît produsul folosit la cracare este mai greu cu atît el se cracheaza mai ușor și conduce la o cantitate mai mare de benzină.

Dar totodată și reacțiile de polimerizare și de condensare decurg mai ușor, prin urmare la cracarea păcurii se formează o cantitate mai mare de cocs decît la cracarea motorinei sau lampantului (tab. II.9).

Tab. II.9. Randamente medii la cracarea termică.

Materia primă	Gr.specifică	Benzină,%	Cocs, %
Motorină	0,833	29,7	0,01
Păcură parafinoasă	0,906	31,4	5,07

Complexitatea procesului de cracare și neomogenitatea com-

ponentelor care există în materia primă şi în cea care se formează a făcut ca în tehnică, adîncirea procesului de cracare termică să fie îngrădit de doi factori: începutul descompunerii benzinei şi începutul formării cocsului. In general, cracarea este condusă pînă la începutul formării cocsului (0,1%). Produsul rezultat este separat apoi în fracţiuni : gaze, benzină, fracţiuni intermediare şi reziduu. Fracţiunile intermediare sînt amestecate cu materia primă şi recirculate.

b) Temperatura. Creşterea temperaturii adînceşte procesul de cracare termică şi măreşte numărul reacţiilor posibile.

Cu cît temperatura va fi mai ridicată cu atît benzinele vor fi mai bogate în hidrocarburi ciclice şi mai sărace în alchene, dar totodată se va mări randamentul de gaze şi cocs în dauna produselor de tipul benzinei.

c) Presiunea influenţează transmiterea uniformă a căldurii în mediul de reacţie. Presiunea ridicată măreşte randamentul în produse lichide şi micşorează procentul de gaze; de asemenea , presiunea ridicată favorizează reacţiile de condensare, polimerizare, alchilare.

d) Timpul de contact a materiei prime în spaţiile încălzite are o influenţă deosebit de importantă. La temperaturi mijlocii creşterea duratei de contact măreşte adîncimea procesului de cracare şi creşte randamentul de benzină pînă la o anumită valoare, după care începe să scadă; la temperaturi ridicate creşterea duratei de contact măreşte procentul de gaze şi reziduuri.

Deci alegerea condiţiilor desfăşurării procesului de cracare va depinde de compoziţia materiei prime şi de scopul în care se conduce procesul respectiv.

După faza în care are loc procesul de cracare, în practică se utilizează două tipuri de metode:

1) Cracarea în fază lichidă sau mixtă, la temperaturi de 460-540°C şi presiuni de 15-30 at.

2) Cracarea în fază de vapori, la temperaturi de 600-640°C şi la presiuni de 0,5-2 at.

Ca exemplu de instalaţie industrială, în fig. II.4 se prezintă schema unei instalaţii de cracare termică a păcurii, după procedeul în fază mixtă, cu cracare separată a fracţiunilor grele şi uşoare (procedeul Winkler-Koch).

Scanned with OKEN Scanner

Fig. II.4 Schema de cracare termică a păcurii.

Cu ajutorul pompei (1) păcura este introdusă în coloana de rectificare (2) în care intră și vaporii rezultați de la camera de detentă (6). Are loc un schimb de căldură, care duce la condensarea fracțiunilor mai grele din vapori și la evaporarea fracțiunilor mai ușoare, conținute încă în materia primă. Din coloana (2) se elimină pe la bază fracțiunea grea, care este încălzită în cuptorul tubular (3) pînă la 470-480°C și pe la mijlocul coloanei, fracțiunea medie care trecînd prin cuptorul tubular (4) ajunge la o temperatură de 500-510°C; presiunea în ambele cuptoare fiind de 60-70 at. Amestecul de produse format în urma încălzirii, trece prin ventilul (5) în camera de detentă (vaporizare). Aici, datorită reducerii presiunii se separă produsele gazoase și în stare de vapori care sînt trecute la coloana de fracționare (2), de reziduul lichid, care se elimină pe la partea inferioară a camerei de detentă.

Amestecul de gaze și vapori de benzină, care se separă pe la vîrful coloanei de rectificare sînt condensați (7) și trecuți în separatorul (8); o parte din benzina formată este reîntoarsă în coloană sub formă de reflux.

Randamentele în produse obținute este de 30-35 % benzină, 10-15 % gaze și 50-55 % reziduu de cracare.

Benzina obţinută prin cracarea termică are o cifră octanică mai mare decît cea obţinută prin distilarea primară (CO= 60-75), însă datorită prezenţei hidrocarburilor olefinice conţinute are o stabilitate mai redusă.

Gazele, fiind formate dintr-un amestec de hidrocarburi saturate şi nesaturate (C_1-C_5) sînt folosite în industria petrochimică, iar reziduul rezultat este utilizat drept combustibil.

Procesul de cracare termică fiind depăşit, în prezent, în unele rafinării vechile instalaţii sînt transformate treptat în instalaţii de reducerea viscozităţii sau de cocsare.

II.4.5 Reducerea de viscozitate.

Este o variantă a cracării termice care are drept scop obţinerea de combustibili cu viscozitate mică sau materii prime pentru cracarea catalitică şi hidrocracare plecînd de la fracţiuni petroliere grele, cu viscozitate mare. De exemplu, dintr-o păcură cu viscozitatea de 140 cSt (la 98,9°C) se poate obţine circa 75-90 % combustibil cu viscozitate de 45 cSt. In afară de aceasta, se mai pot obţine 0,5-6 % gaze, 3-12 % benzină şi 5-7 % motorină.

Ruperea de viscozitate se conduce în condiţii de reacţie moderate: 460-510°C şi 5-20 at, folosind aceleaşi instalaţii ca şi cracarea termică.

II.4.6 Cocsarea.

Reprezintă un proces de cracare care urmăreşte obţinerea de cantităţi maxime de distilate medii şi grele, utilizate ca materii prime pentru cracarea catalitică sau drept combustibil şi a unei cantităţi apreciabile de cocs, folosit fie la fabricarea electrozilor, fie drept combustibil, în funcţie de conţinutul în sulf şi săruri ale materiei prime.

Materia primă utilizată este, în special, păcura de distilare în vid care are densitatea peste 1 şi o cifră de cocs de minim 25 %.

In prezent, în practică se utilizează două tipuri de instalaţii de cocsare şi anume : cocsare întîrziată şi în strat fluidizat.

In instalaţiile de cocsare întîrziată (fig. II.5) materia primă încălzită în cuptorul tubular (1) se introduce în coloana

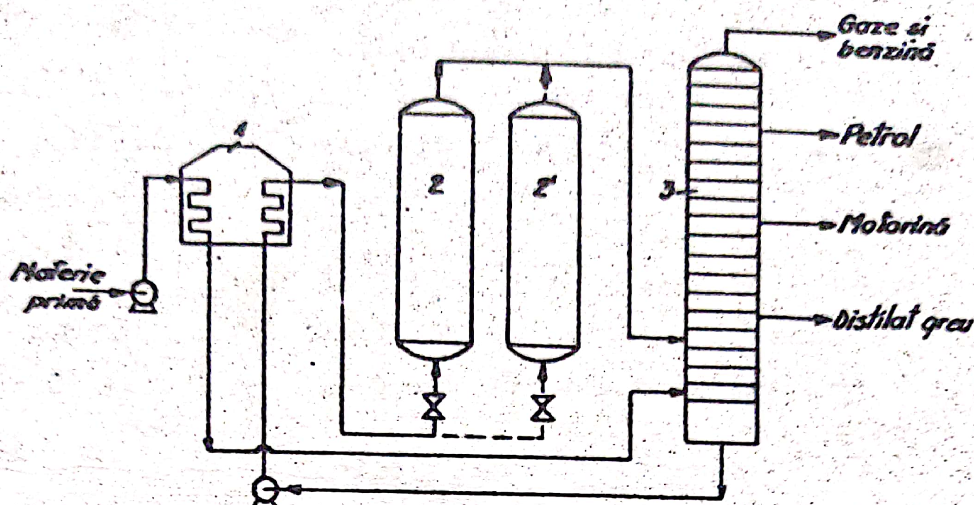


Fig. II.5 Schema tehnologică a unei instalaţii de cocsare întîrziată.

de rectificare unde întîlnind în contra curent vaporii care vin de la camerele de cocs (2) are loc condensarea fracţiunilor mai grele conţinute în vapori şi vaporizarea urmelor de motorină conţinute în materia primă.

Amestecul de la baza coloanei (3) este trecut din nou prin ţevile cuptorului tubular (1) de unde, cu o temperatură de circa 500°C şi o presiune de 1-3 at, este introdusă în camera de cocsare (2), unde se menţine o temperatură de 430-480°C. Raportul dintre materialul recirculat şi materia primă fiind menţinut, în mod curent, între 1,1 - 1,5.

In camera de cocsare (2), datorită detentei o parte din material se evaporă şi este trecut la coloana de rectificare, iar materialul lichid, datorită timpului îndelungat de şedere, pe lîngă reacţiile de cracare suferă în mare măsură şi reacţii de condensare, cu formare de cocs, care se depune pe pereţi. După o anumită perioadă (aproximativ 24 ore) camera de cocsare (2) se umple şi este trecută la descărcare, iar fluxul din cuptor se trimite în camera (2').

După izolare, camera (2') se stripează cu abur, se răceşte cu apă şi cocsul se îndepărtează prin tăiere cu jet de apă. Camerele de cocsare (2) şi (2') lucrează în mod alternativ. Instalaţiile de cocsare în strat fluidizat prezintă avantajul

unei evacuări continue a cocsului. Modul de funcționare al acestor instalații este următorul : Materia primă preîncălzită este introdusă într-un reactor, purtătorul de căldură fiind format din particule de cocs menținute în strat fluidizat. Prin procesul de cocsare se formează un amestec de gaze și vapori care este eliminat pe la partea superioară a reactorului și trecut la coloana de rectificare și cocs care se depune pe particulele deja existente în reactor, mărind diametrul și deci greutatea acestora. Particulele de cocs, care cad din stratul fluidizat, sînt trecute în generator unde are loc arderea unei cantități (6-7 %) corespunzătoare eliberării necesarului de căldură care să satisfacă bilanțul termic reactor-regenerator (în reactor se menține o temperatură de 490-550°C, iar în regenerator de 700°C).

Din regenerator, în mod continuu se evacuează cantitatea de cocs corespunzătoare dintre cocsul produs în reactor și cel ars în regenerator.

Randamentul în produse rezultate la cocsare depinde de natura materiei prime și de condițiile de lucru, în general fiind de: circa 10 % gaze, 8-18 % benzină, 40-65 % petrol și motorină, 12-40 % cocs. Comparativ cu cocsarea întîrziată, la cocsarea în strat fluidizat randamentul de cocs și de benzină este mai mic.

Benzinele obținute au un caracter nesaturat și o cifră octanică (CO/M) de 59-65; după ce sînt supuse operației de rafinare (hidrofinare) sînt folosite ca materie primă în reformarea catalitică.

Distilatele medii, după desulfurare, sînt folosite în amestec pentru fabricarea combustibililor de focar.

Cocsul obținut, are un conținut de materii volatile între 3-12 % în greutate. In cazul în care poate fi utilizat la fabricarea electrozilor, acesta se supune calcinării, la 1200°C, pentru a reduce conținutul de materii volatile sub 0,5 % și pentru formarea unei structuri grafitice.

Scanned with OKEN Scanner

II.4.7. Cracarea catalitică.

Procesul de cracare catalitică, introdus în tehnică în 1936, are avantaje superioare față de cracarea termică atît în ceea ce privește randamentul, cît și calitatea benzinei obținute. Benzina de cracare catalitică are o cifră octanică mai mare (CO/M = 78-85), conține mai multe hidrocarburi aromatice provenite din dehidrogenarea și ciclizarea hidrocarburilor parafinice, mai multe izoparafine provenite din izomerizarea și respectiv hidrogenarea hidrocarburilor olefinice și mai puține olefine, deci este mai stabilă. Totodată, se obțin gaze cu un conținut ridicat de hidrocarburi C_3 și C_4 care sînt materii prime de bază în sinteza organică. Din aceste cauze, acest proces reprezintă actualmente peste 50% din capacitatea mondială de prelucrare a țițeiului.

II.4.7.1. Mecanismul de reacție.

Cracarea catalitică este un proces de cataliză eterogenă, care se petrece între o fază gazoasă (materia primă sub formă de vapori) și o fază solidă (catalizatorul).

Reacțiile care au loc sînt cele indicate la cracarea termică, la care se adaugă reacții de izomerizare, de ciclizare și de transfer de hidrogen.

Dintre catalizatorii cercetați, singurii utilizați în prezent în industrie, sînt aluminosilicații; aceștia conțin oxizi de siliciu și de aluminiu care formează o rețea de tetraedrii $(SiO_4)^{-4}$ și $(AlO_4)^{-5}$ uniți prin punți de oxigen. Sarcina negativă excedentară a tetraedrilor de aluminiu este compensată prin prezența protonilor, care dau și caracterul acid al catalizatorului (fig.II.6).

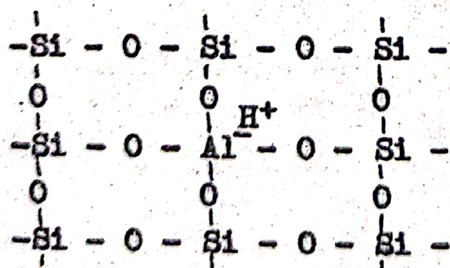
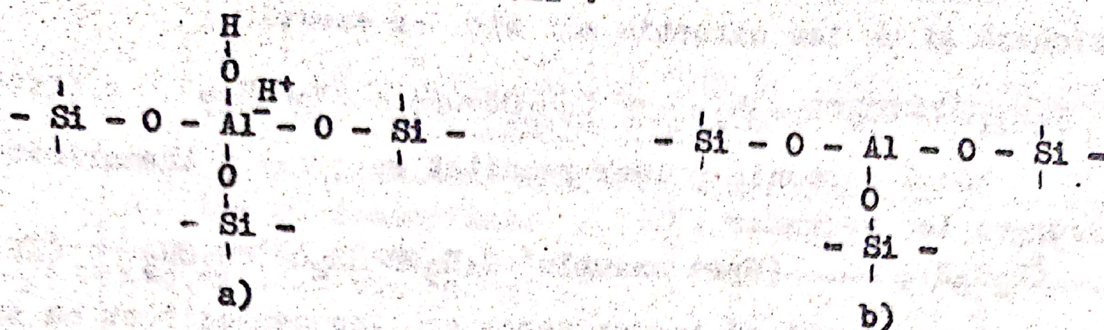


Fig.II.6 Porțiune din rețeaua aluminosilicatului

La suprafața unui astfel de catalizator se consideră că pot exista centri activi de tip Brönsted (a), care prin eliminare de apă trec în centri activi Lewis (b) care au tendința pronunțată de a-și completa sfera de coordinație prin capta-

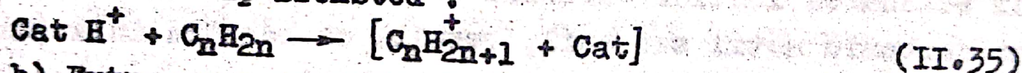
rea ionilor donatori de electroni :



Numărul centrilor Brönsted şi Lewis depinde de temperatura de activare a catalizatorilor şi de natura cationilor prezenţi.

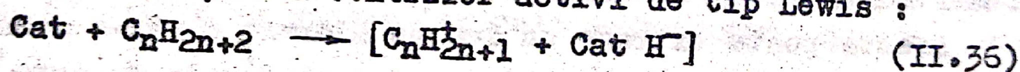
Datorită prezenţei catalizatorului, în cracarea catalitică mecanismul de reacţie este complet diferit de cel indicat la cracarea termică, fiind bazat pe formarea ionilor carboniu. La suprafaţa acestuia se consideră că, aceştia pot să apară în două moduri în funcţie de natura hidrocarburii din masa de reacţie şi al centrului activ al catalizatorului :

a) Cedarea protonului unei hidrocarburi nesaturate de centru activ de tip Brönsted :



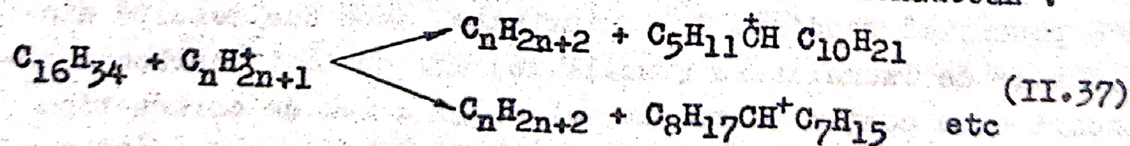
$$\text{Cat H}^{+} + C_nH_{2n} \longrightarrow [C_nH^{+}_{2n+1} + \text{Cat}] \qquad (II.35)$$

b) Extragerea unui ion de hidrură dintr-o hidrocarbură saturată prin acţiunea centrilor activi de tip Lewis :



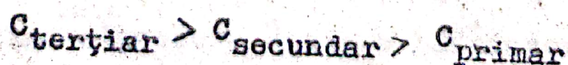
$$\text{Cat} + C_nH_{2n+2} \longrightarrow [C_nH^{+}_{2n+1} + \text{Cat H}^{-}] \qquad (II.36)$$

Ionul carboniu format, iniţiază un lanţ de reacţii ionice prin captarea unui ion de hidrură de la alcanii conţinuţi în masa de reacţie, cu formarea unui ion carboniu secundar. Spre exemplificare se consideră molecula de n-hexadecan :



$$C_{16}H_{34} + C_nH^{+}_{2n+1} \begin{cases} \longrightarrow C_nH_{2n+2} + C_5H_{11}\overset{+}{C}H\,C_{10}H_{21} \\ \longrightarrow C_nH_{2n+2} + C_8H_{17}CH^{+}C_7H_{15} \quad \text{etc} \end{cases} \qquad (II.37)$$

Formarea cu precădere a ionilor carboniu secundari este justificată atît prin consideraţii statistice (în exemplul luat, molecula de $C_{16}H_{34}$, există 28 hidrogeni metilenici şi numai 6 hidrogeni metil) cît şi de consideraţii energetice : ionii carboniu terţiari şi secundari fiind mai stabili decît cei primari :



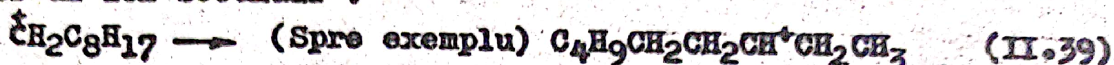
$$C_{terţiar} > C_{secundar} > C_{primar}$$

Ionul carboniu format se scindează în poziţia β dînd o alchenă şi un ion carboniu mai mic; de exemplu :



$$C_5H_{11}\overset{+}{C}H-CH_2CH_2C_8H_{17} \longrightarrow C_5H_{11}CH=CH_2 + \overset{+}{C}H_2C_8H_{17} \qquad (II.38)$$

Ionul carboniu primar rezultat este rapid izomerizat într-un ion secundar :



$$\overset{+}{C}H_2C_8H_{17} \longrightarrow \text{(Spre exemplu) } C_4H_9CH_2CH_2CH^+CH_2CH_3 \qquad (II.39)$$

Se constată că izomerizarea are loc concomitent cu scindarea, întrucît energia necesară scindării corespunde cu aceea a formării unui ion secundar şi a alchenei. Alchena cea mai mică care poate fi formată prin scindarea β, în continuare, a ionului carboniu secundar este propena întrucît formarea etenei necesită scindarea unui ion carboniu primar :



$$R\ CH_2\ CH_2\ \overset{+}{C}H_2 \longrightarrow R\ \overset{+}{C}H_2 + CH_2=CH_2 \qquad (II.40)$$

Aceste considerente explică existenţa cantităţilor mai mici de etenă din gazele de cracare catalitică, comparativ cu cele de la cracarea termică.

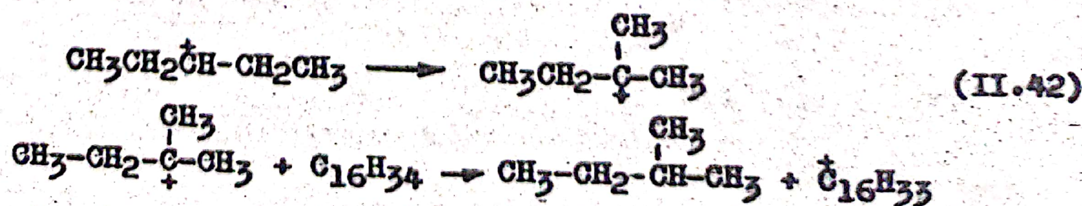
Intrucît din considerente energetice nu este posibilă nici scindarea ionilor carboniu secundari pînă la formare de ioni carboniu metil sau etil, rezultă că reacţia înlănţuită are ca rezultat formarea unui ion carboniu care conţine trei sau mai mulţi atomi de carbon.

Acesta poate extrage un ion de hidrură dintr-o nouă moleculă de hidrocarbură şi astfel procesul continuă, spre exemplu :



$$CH_3CH_2\overset{+}{C}H\ CH_2CH_3 + C_{16}H_{34} \longrightarrow C_5H_{12} + \overset{+}{C}_{16}H_{33} \qquad (II.41)$$

Totodată trebuie menţionat că ionii de carboniu manifestă o puternică tendinţă de izomerizare, după cum rezultă din căldurile de izomerizare (tab.II.10) aşa că ionii carboniu secundari care conţin patru sau mai mulţi atomi de carbon tind să se transforme în ioni terţiari şi deci alcanii formaţi vor fi în majoritate cu catene ramificate :



$$CH_3CH_2\overset{+}{C}H-CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2-\underset{+}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \qquad (II.42)$$

$$CH_3-CH_2-\underset{+}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 + C_{16}H_{34} \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{CH_3}{CH}-CH_3 + \overset{+}{C}_{16}H_{33}$$

In felul acesta se explică proporţia mai mare de izoalcani din benzinele de cracare catalitică decît în cele de cra-

Scanned with OKEN Scanner

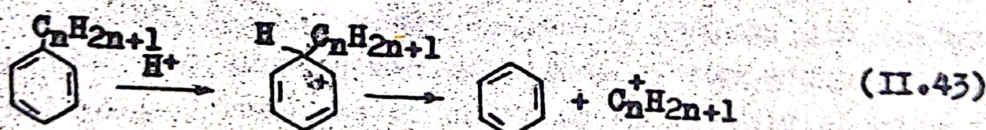
care termică şi deci cifra octanică ridicată a acestora.

Tab.II.10 Entalpiile de reacţie pentru izomerizarea unor ioni carboniu.

Reacţia de izomerizare	ΔH^o_{298}, Kcal/mol
$n-C_4H_9^+ \longrightarrow$ sec. $C_4H_9^+$	- 26,0
$n-C_4H_9^+ \longrightarrow$ terţ. $C_4H_9^+$	- 36,5
$n-C_4H_9^+ \longrightarrow$ izo- $C_4H_9^+$	- 6,5
izo-$C_4H_9^+ \longrightarrow$ terţ.$C_4H_9^+$	- 30,0
$n-C_5H_{11}^+ \longrightarrow$ sec. $C_5H_{11}^+$	- 25,0
$n-C_5H_{11}^+ \longrightarrow$ terţ. $C_5H_{11}^+$	- 39,0
$n-C_5H_{11}^+ \longrightarrow$ izo-$C_5H_{11}^+$	- 4,5

Cracarea cicloalcanilor este mai complicată şi nu este bine caracterizată pînă în prezent; se presupune că ruperea heterolitică a legăturii C-C poate avea loc atît în catena laterală, cît şi în nucleu.

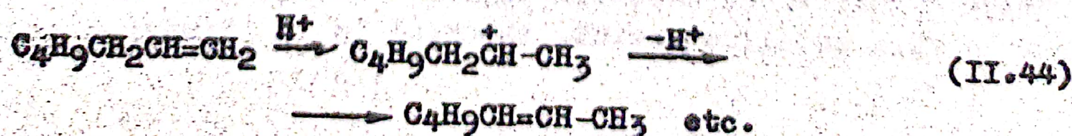
Hidrocarburile aromatice alchilate cu doi sau mai mulţi atomi de carbon în catena laterală sufăr uşor cracarea rezultînd :



(II.43)

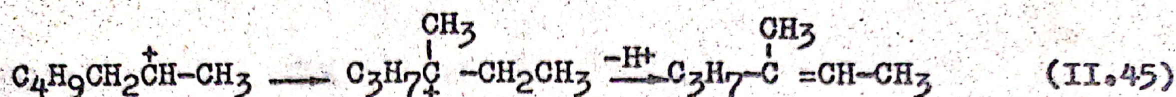
Nucleul aromatic este neafectat sub condiţiile de reacţie; el se poate policondensa, conducînd în final la formare de cocs.

Reacţii secundare. Alchenele formate în decursul procesului de cracare sau existente în materia primă pot suferi diferite reacţii. Astfel, prin captarea unui proton de la catalizator poate avea loc formarea unui ion carboniu care va suferi succesiunea de reacţii, după cum s-a arătat mai sus. De asemenea, este posibilă migrarea unei duble legături spre centrul catenei; spre exemplu :



$$C_4H_9CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} C_4H_9CH_2\overset{+}{C}H-CH_3 \xrightarrow{-H^+} C_4H_9CH{=}CH-CH_3 \ \text{etc.} \qquad (II.44)$$

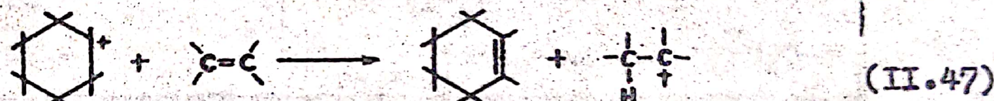
sau izomerizarea catenei ionului carboniu rezultînd izo-alchene:



Aceste reacţii sînt de dorit întrucît conduc la creşterea cifrei octanice a benzinei.

O serie de specii pot suferi dehidrogenare prin reacţii de transfer de hidrogen. Astfel, ciclohexanul şi omologii săi sînt transformaţi în hidrocarburi aromatice printr-o serie de reacţii de forma :

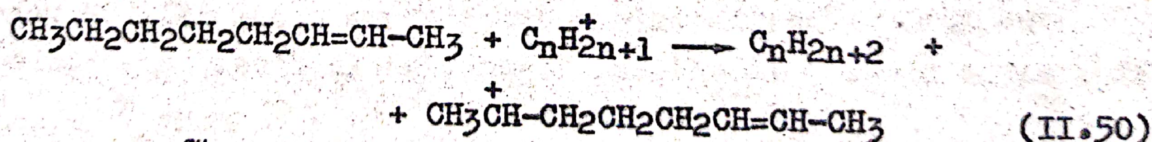


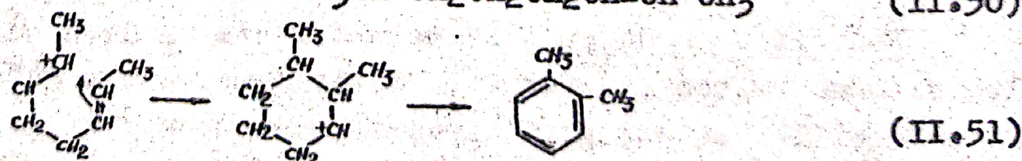






S-a observat, de asemenea, formarea de hidrocarburi aromatice din compuşi cu catenă liniară. Un mecanism posibil prin care aceasta are loc este ciclizarea unui ion carboniu alchil, urmată de reacţii de transfer de hidrogen :





II.4.7.2. <u>Factorii procesului de cracare catalitică.</u>

Factorii care influenţează randamentul şi calitatea produselor rezultate la cracarea catalitică sînt:calitatea materiei prime,natura catalizatorului, raportul lor , timpul de contact,

temperatura și presiunea.

Materia primă pentru cracarea catalitică poate fi, în mod principial, orice fracțiune de țiței cu temperatura de distilare superioară benzinei. Limitările care intervin, rezultă fie din utilizări mai importante pe care le au unele fracțiuni în alte scopuri, fie din neeconomicitatea cracării catalitice a acelor fracțiuni care conduc la depuneri mari de cocs pe catalizator și la otrăvirea acestora cu metale grele.

Astfel, considerațiile economice dictate de dezvoltarea utilizării motoarelor Diesel, care folosesc drept carburant petrolul și motorina, au impus folosirea din ce în ce mai redusă a acestor produse, deși inițial reprezentau singurile materii prime. In prezent, principalele rezerve de materii prime sînt :

- fracțiunile de ulei total de la distilarea în vid a păcurii;
- distilatele medii și grele rezultate în procesele de cracare termică, reducerea viscozității, cocsare și cracare catalitică;
- produsele secundare rezultate prin deparafinarea uleiurilor și a motorinelor.

Limitele de distilare ale materiei prime afectează atît conversia cît și calitatea benzinei; la creșterea temperaturii medii de fierbere crește gradul de conversie dar și conținutul de hidrocarburi nesaturate în benzină și gaze.

In general, materiile prime cu un conținut ridicat de cicloalcani și hidrocarburi aromatice dau benzine cu cifre octanice mai mari.

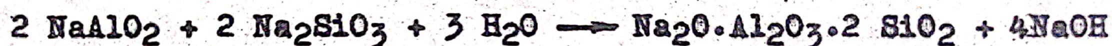
De asemenea, impuritățile din materia primă afectează direct distribuția și calitatea fracțiunilor, întrucît prezența sulfului poate conduce la modificarea compoziției catalizatorului (în special în cazul celor naturali care conțin ceva mai mult fier), iar metalele (V, Ni, Cu, Te) se acumulează pe suprafața catalizatorilor și produc dezactivarea ireversibilă a acestora. Otrăvirea cu metale duce la micșorarea gradului de conversie, mărirea ordinului de nesaturare al produselor și la scăderea cifrei octanice a benzinei, de aceea în unele cazuri se aplică pretratarea materiei prime prin hidrofinare.

Scanned with OKEN Scanner

b) Catalizatorii folosiţi în cracarea catalitică sînt aluminosilicaţi naturali sau sintetici, sub formă amorfă sau cristalină.

Dintre aluminosilicaţii naturali cei mai folosiţi sînt argilele bentonitice (montmorilonitul), unele caolinuri şi haloisitul, care în prealabil sînt activate prin tratare cu acid mineral (sol. 5-15%) pentru levigarea ionilor de metal alcalin şi înlocuirea lor cu protoni, urmată de spălare cu apă şi calcinare la 350-450°C.

Aluminosilicaţii sintetici se obţin prin coprecipitarea soluţiilor de aluminat de sodiu cu silicat de sodiu, magneziu sau zirconiu; spre exemplu :



$$2\ NaAlO_2 + 2\ Na_2SiO_3 + 3\ H_2O \longrightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 + 4NaOH$$

Gelul format se filtrează, se spălă cu apă, se usucă la 150°C şi se activează prin încălzire la temperatura de lucru din reactor. In practică, se folosesc două tipuri de catalizatori : cu 13% Al_2O_3 şi cu 25% Al_2O_3; ultimul este mai stabil şi conduce la randamente mai mari de benzină.

In ultimul timp, au început să fie utilizaţi, din ce în ce mai mult, zeoliţii cu proprietăţi de site moleculare.

Primele cercetări în acest domeniu, au arătat că zeoliţii cu cationi de sodiu nu prezintă selectivitate catalitică, însă prin înlocuirea sodiului cu amoniu, calciu, magneziu sau elemente din seria pămînturilor rare se produc modificări care duc la o activitate intensă. Se folosesc, în acest scop, site moleculare de tip Faujasit, cu diametrul porilor de 13-14 Å, cu un raport SiO_2/Al_2O_3 de 2,5:1 (site tip X) şi cu raport SiO_2/Al_2O_3 de 5:1 (site tip Y).

Deşi sitele moleculare sînt mai scumpe decît celelalte tipuri de catalizatori, utilizarea lor este indicată întrucît prezintă o serie de avantaje :

- măresc gradul de conversie al materiei prime;
- conduc la randamente mai mari de benzină;
- măresc fracţia C4 din gaze (tab. II.11).

Din cauza depunerii cocsului selectivitatea catalizatorului scade şi deci au acţiune numai pentru o perioadă scurtă de timp, 10-15 minute, după care trebuie să fie regeneraţi. Regenerarea se realizează prin tratare cu aer şi vapori de

apă, temperatura maximă admisă fiind de 550°C, deoarece la temperaturi mai ridicate se produc transformări în structura aluminosilicaților care conduc la pierderea activității.

Tab. II.11 Efectul acțiunii catalizatorului asupra cracării unei motorine grele (D_{20} =0,9), la t= 480°C, recirculare 66% față de materia primă proaspătă.

Produse obținute	Unit.de măsură	Catalizator	
		Aluminosilicat amorf cu 25% Al_2O_3	50% aluminosilicat cu 25% Al_2O_3 ; 50% sită moleculară
Conversie	% vol.	65,6	73,0
$H_2 + C_1 + C_2$	%,greut.	7,3	7,4
Propan	%,vol.	6,2	5,5
Propenă	"	3,0	2,9
n-Butan	"	1,1	1,5
i-Butan	"	4,8	6,6
Butene	"	6,7	7,8
Benzină ușoară (C_5)	"	50,5	55,4
Motorină ușoară	"	24,0	16,5
Ulei decantat	"	10,5	10,5
Cocs	%,greut.	7,3	7,4
Caracteristicile benzinei :			
CO/R	-	92,4	91,2
CO/R + 0,8 ml/l TEP	-	97,3	97,3

Catalizatorii pe bază de site moleculare sînt mai avantajoși și din acest punct de vedere, întrucît fiind mai stabili pot fi supuși unui ciclu mai mare de regenerări (timpul de funcționare la catalizatori naturali este de 3-6 luni, iar la cei sintetici 6-12 luni).

c) Cantitatea de catalizator care se contactează cu o anumită cantitate de materie primă , exprimată prin raportul C/U influențează în special adîncimea de cracare și depinde atît de debitul de alimentare cît și de debitul de circulație a catalizatorului prin instalație. In general se lucrea-

ză cu un raport C/U de 1,8-6,5 în instalațiile de cracare cu catalizator mobil și de 7-14 în cele cu strat fluidizat.

d) Timpul de contact dintre materia primă și catalizator, respectiv viteza volumetrică, exprimată prin raportul :

volumul materiei prime/volumul catalizatorului.oră

variază între 0,1-10 l/lh (mai frecvent 0,6-2,5 l/l.h). Materii prime ușoare se prelucrează, de obicei, la viteze volumetrice mici (0,6-1,2) iar cele grele la viteze mari (1,2-2,5), valoarea optimă depinzînd de natura chimică a materiei prime și de activitatea catalizatorului.

Mărirea vitezei volumetrice micșorează randamentul în gaze, benzină și cocs.

Raportul C/U și viteza volumetrică sînt legați prin următoarea expresie :

$$S = \frac{\text{raport C/U}}{\text{viteza de volum}} \qquad (II.52)$$

unde S este denumit factor de severitate.

e) Temperatura influențează asupra procesului de cracare catalitică prin gradul și viteza de transformare a hidrocarburilor. Ridicarea temperaturii mărește gradul de conversie al materiei prime, crește conținutul de gaze, benzină și cocs în dauna distilatelor medii, mărește cifra octanică a benzinei însă îi micșorează susceptibilitatea la etilare (tab. II.12).

Tab. II.12 Influența temperaturii în procesul de cracare catalitică a unei motorine din țiței de Texas; viteza de volum: 1,0 vol/vol.h, raport catalizator/materie primă ≈1,5.

Caracteristici	Temperatura de reacție, °C	
	450	520
Conversie, % greut.	47,4	70,2
$H_2 + C_1 + C_2$	1,5	9,9
Fracțiunea C_3	3,7	7,9
Fracțiunea C_4	7,5	9,5
Benzină (C_5)	30,7	37,4
Motorină	53,3	28,1
Cocs	3,3	6,6

continuare la tab. II.12

Caracteristicile benzinei :		
CO/R	91,7	94,4
CO/R + 0,8 ml/l TEP	98,2	98,5

In practica industrială, temperatura de cracare catalitică este inferioară celei de cracare termică, fiind cuprinsă între 480-500°C, cînd se obţin conversii în jur de 70 %.

f) Presiunea nu are influenţă hotărîtoare asupra procesului de cracare catalitică; s-a constatat că ridicarea presiunii măreşte randamentul în produse lichide şi cocs, în dauna produselor gazoase şi totodată conduce la scăderea cifrei octanice a benzinei întrucît defavorizează reacţiile de aromatizare.

In practică, se lucrează la presiuni cu puţin superioare celei atmosferice (1,3-2 at) aceasta fiind dictată, în special, de circulaţia materialelor prin instalaţie.

II.4.7.3. Instalaţii de cracare catalitică.

După modul de realizare a contactului dintre vaporii de materie primă şi catalizator, în industrie s-au utilizat trei tipuri de instalaţii :

a) Instalaţii cu catalizator în strat fix (procedeul Haurdy - 1936); în prezent nu mai sînt utilizate întrucît prezintă probleme dificile prin schimbarea permanentă a regimului în acelaşi aparat, datorită succesiunii la intervale scurte a reacţiei şi regenerării catalizatorului.

b) Instalaţiile cu catalizator mobil (procedeul Termofor) folosesc catalizatorul sub formă de granule sferice cu diametrul de 0,2-2 mm. Procedeul se caracterizează prin circulaţia catalizatorului între reactor, unde vine în contact cu vaporii fracţiunii supuse cracării şi cuptorul de regenerare, unde se realizează arderea cocsului depus pe suprafaţa sa într-un curent de aer (fig. II.7).

Aceste instalaţii folosite şi în ţara noastră sînt caracterizate prin capacitate mare de producţie.

c) Instalaţii cu catalizator în strat fluidizat (C.C.F.); în 1942 a fost dată în exploatare prima instalaţie de acest tip, iar actualmente peste 80% din materiile prime prelucrate prin

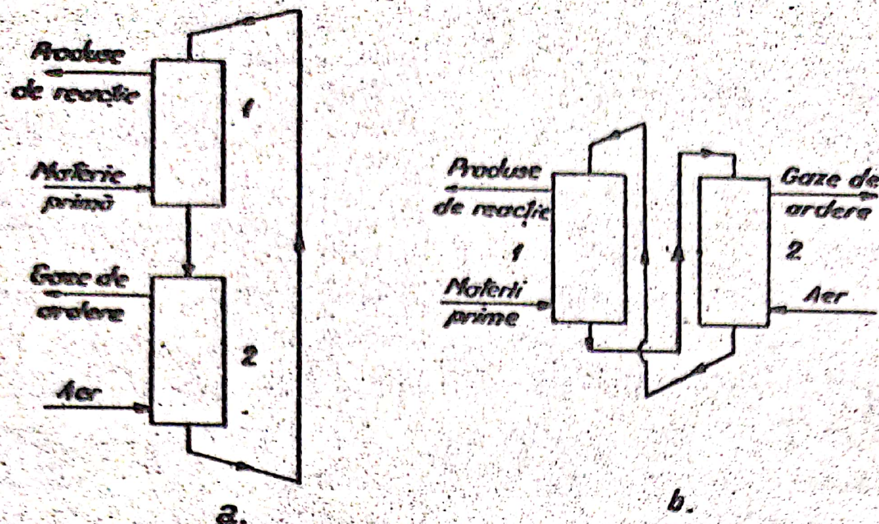


Fig.II.7 Scheme de circulație a catalizatorului în instalațiile cu catalizator mobil (Termofor).
a. Procedeu Termofor cu o singură ridicare de catalizator;
b. Procedeu Termofor cu dublă ridicare de catalizator.
1- reactor; 2-regenerator.

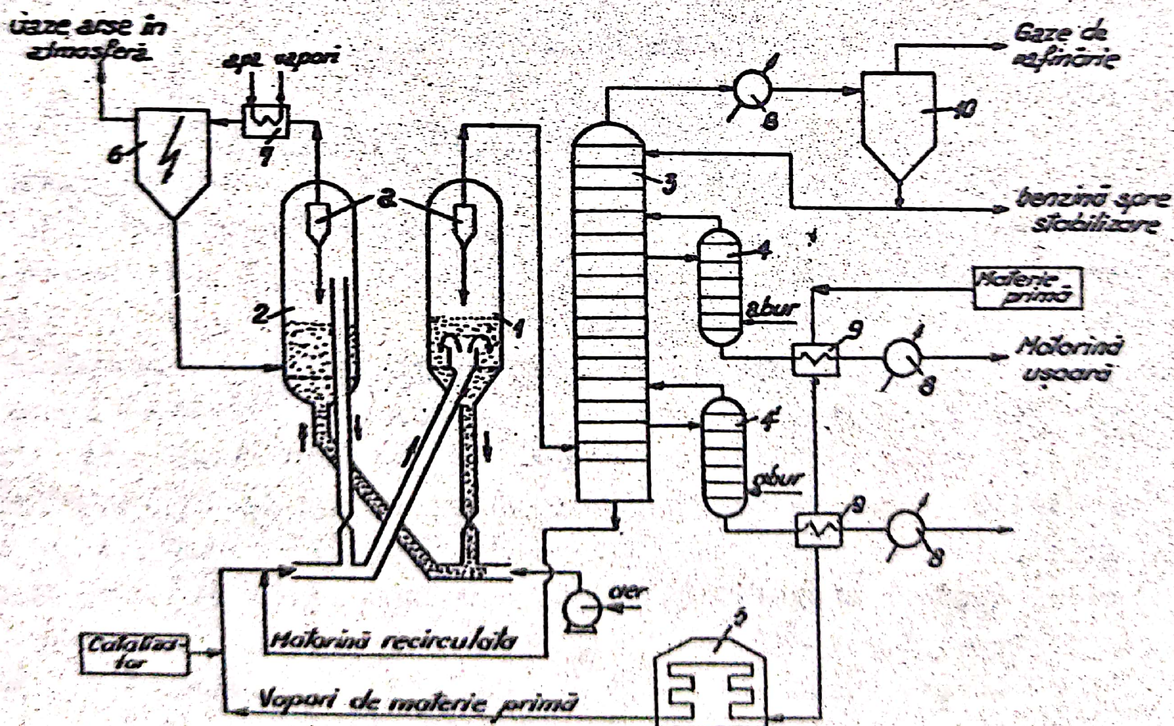


Fig.II.8 Schema unei instalații de cracare catalitică în strat fluidizat model IV.
1-reactor; 2-regenerator; 3-coloană de rectificare; 4-stripere;5-cuptor tubular; 6-electrofiltru; 7-vas de utilizare; 8-răcitoare; 9-schimbătoare de căldură; 10-separator; a-cicloane

cracarea catalitică se realizează după această variantă (procedeul model IV; Orthoflow tip C, UOP, Convent, Capetown etc). Procedeele diferă atît prin modul de amplasare a reactorului şi regeneratorului, cît şi prin modul de circulaţie al materialelor; spre exemplu: în procedeul model IV, amplasarea reactorului şi a regeneratorului se află alăturat (fig.II.8) pe cînd în procedeele Orthoflow sau UOP sînt suprapuse (fig. II.9).

Procedeul model IV este o variantă adecvată pentru capacităţi mari de producţie, iar procedeul Orthoflow pentru capacităţi mai mici.

La noi în ţară, la rafinăria de la Brazi şi Piteşti au fost construite recent instalaţii de cracare catalitică în strat fluidizat (model IV).

II.4.8. Hidrocracarea.

Reprezintă un procedeu de hidrogenare distructivă care cîştigă o amploare din ce în ce mai mare, pe de o parte datorită necesităţilor crescînde de combustibil, iar pe de altă parte a surselor mari de hidrogen disponibile de la reformarea catalitică.

In funcţie de materia primă şi de scopul urmărit prin hidrocracare se pot obţine :

- combustibili pentru reactoare;
- benzine;
- uleiuri cu indice de viscozitate înalt;
- combustibil de focar de calitate superioară.

In general, ca materie primă se preferă motorinele de cracare (CT şi CC), de rupere de viscozitate, de cocsare etc. De asemenea, hidrocracarea dă posibilitatea utilizării reziduurilor grele sulfuroase, provenite în special din ţiţeiul din Orientul Mijlociu.

Principalele reacţii care au loc în procesul de hidrocracare sînt cele de rupere heterolitică a legăturii C-C şi de hidrogenare a radicalilor formaţi; totodată hidrocarburile aromatice policiclice sînt hidrogenate parţial dînd aromatice inferioare. In afara reacţiilor de hidrocracare propriu-zisă au loc în paralel reacţii de hidrofinare (îndepărtarea compuşilor cu O_2, S, N_2 şi a metalelor), precum şi reacţii de izomerizare, hidrodezalchilare şi rearanjări de cicluri. Toate reacţiile menţionate sînt exoterme (ΔH_{mediu} = 0,55 Kcal/dm^3N hidrogen

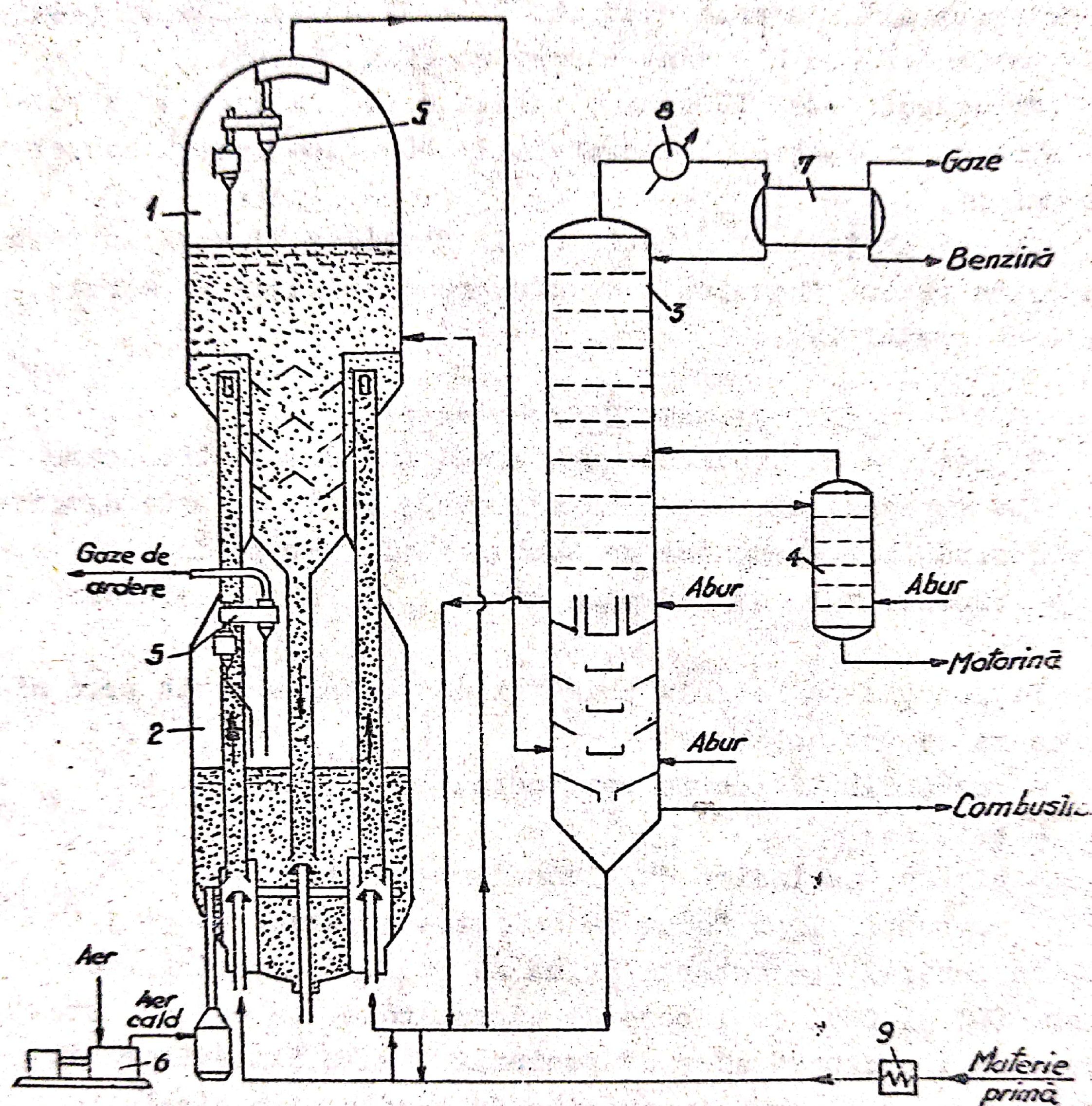


Fig.II.9. Schema instalației de cracare catalitică după procedeul Orthoflow.

1-reactor; 2-regenerator; 3-coloană de rectificare; 4-striper; 5-cicloane; 6-suflantă; 7-separator; 8-răcitor; 9-schimbător de căldură.

Scanned with OKEN Scanner

consumat).

Catalizatorii întrebuințați sînt de tip bifuncțional cracare-hidrogenare; activitatea hidrogenantă este dată de metale, oxizi sau sulfuri de Ni, Co, Mo, W, iar cea de cracare de caracterul acid al suportului: $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, site moleculare.

Intrucît pe catalizatorii indicați reacția de rupere a legăturii C-C are loc cu o viteză mai mică decît cea de izomerizare, în timpul procesului are loc de fapt cracarea unui izomer, fapt care explică procentul ridicat de hidrocarburi ramificate în produsele finale (de exemplu: raportul i/n-butan atinge valori de 3,5 în timp ce echilibrul termodinamic se stabilește la 0,6). In mod analog proporția de metil-ciclopentan și ciclohexan este de pînă la de două ori mai mare decît cea rezultată din echilibrul termodinamic.

Cantitățile minime de CH_4, C_2H_6 formate denotă că în condițiile de reacție, viteza reacției de cracare a hidrocarburilor C_3 - C_4 este practic neglijabilă (viteza reacțiilor de cracare crește cu creșterea masei moleculare). Se constată, de asemenea, marea stabilitate a cicloalcanilor.

In practica industrială, procesul de hidrocracare se realizează în instalații prevăzute cu una sau două trepte de reacție, în raport cu produsul final urmărit; astfel, pentru benzine sînt necesare două trepte, iar pentru obținerea de cantități maxime de distilate medii de o singură treaptă. Catalizatorii utilizați sînt diferiți: în prima treaptă se utilizează cei de hidrofinare (molibdat de cobalt), iar în treapta a doua cei de hidrocracare, care sînt mai sensibili la otrăvire dar au o activitate mai mare.

Datorită faptului că hidrocracarea este un proces exoterm, preluarea căldurii este o problemă importantă; în majoritatea instalațiilor aceasta se realizează prin injectare de hidrogen și (sau) hidrocarburi în stratul de catalizator la diferite nivele sau se folosesc reactoare în strat fluidizat, în care are loc o omogenizare a temperaturii. Condițiile de reacție sînt următoarele : 220-425°C, 30-150 at, comsum de H_2 100-700 m^3 N, grad de conversie între 60 și 85 % (fig.II.10)

Ca urmare a izomerizării intense ce are loc în procesul de hidrocracare, alcanii C_5 sînt izomerizați în proporție de 85-95%, iar cei C_6 la peste 96%, de aceea fracțiunea C_5 - C_6 se separă și servește drept component de amestec pentru ben-

zinele octanice.

Fracţiunea de benzină grea avînd un conţinut ridicat de izo-alcani şi de hidrocarburi naftenice (40-60%) reprezintă o excelentă materie primă pentru cracarea catalitică.

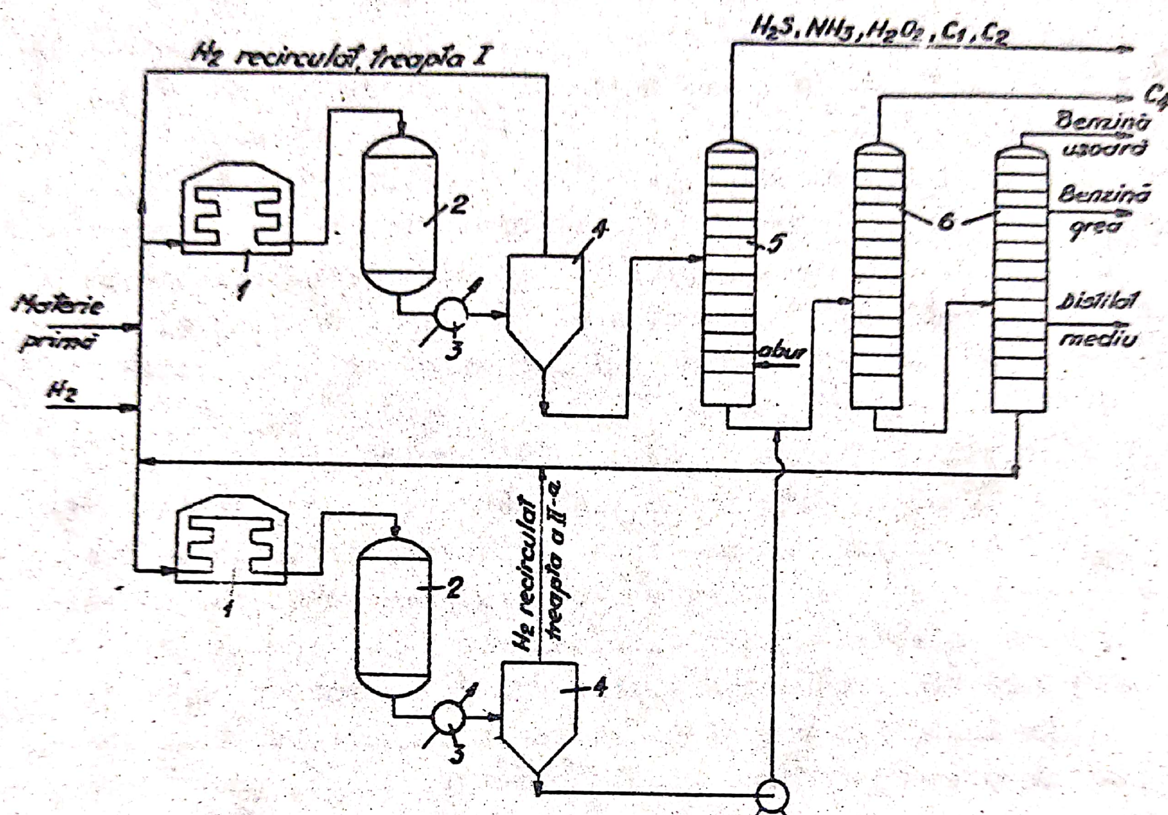


Fig.II.10 Schema tehnologică a unei instalaţii de hidrocracare cu două trepte.
1-cuptor; 2-reactor; 3-răcitor; 4-separator; 5-striper; 6-coloane de rectificare.

Distilatele medii sînt componente bune pentru motorină întrucît au indice Diesel ridicat şi punct de congelare scăzut.

Hidrocracarea poate fi utilizată şi în alte scopuri :

- obţinerea de cantităţi maxime de gaze lichefiate; în acest caz materia primă este formată din benzine medii sau distilate uşoare;

- obţinerea de uleiuri cu indice de viscozitate mare; se lucrează în condiţii relativ blînde de temperatură, aşa numitul regim de hidrotratare: 80-200 at; 350-415°C. Dintre produsele rezultate la hidrocracare numai benzina medie necesită o

prelucrare suplimentară fiind utilizată, aşa după cum s-a arătat, ca materie primă la reformarea catalitică.

II.4.9. Reformarea catalitică.

II.4.9.1. Consideraţii teoretice.

Reformarea reprezintă un proces complex care are drept scop transformarea benzinelor medii şi grele, cu cifră octanică mică (40-60) în benzine cu cifre octanice mari (80-100) - aşa numitele benzine octanice sau supercarburanţi - sau a fracţiunilor înguste C_6-C_8 în concentrate de hidrocarburi aromatice mononucleare (BTX) solicitate mult în industria chimică. Totodată, în procesul de reformare rezultă, ca produs secundar, cantităţi apreciabile de hidrogen (100-200 m^3 N pe tone de materie primă) utilizabil atît în cadrul rafinăriilor (la hidrocracare şi hidrofinare), cît şi în alte domenii ale industriei chimice.

Reformarea se poate realiza termic şi catalitic. In practică, reformarea termică s-a dezvoltat între anii 1935-1940 dar întrucît conducea la benzine cu cifră octanică încă destul de mică (tab. II.13) şi cu un conţinut ridicat de olefine , fapt care le conferea instabilitate, şi-a pierdut din importanţă fiind înlocuită complet cu reformarea catalitică. Prima instalaţie de acest tip s-a construit în 1940, dar dezvoltarea propriu-zisă a acestui proces se consideră că începe practic după 1950; în prezent, prin reformare catalitică transformîndu-se peste 20% din cantitatea totală de ţiţei prelucrată pe plan mondial.

Tab. II.13 Caracteristicile benzinei obţinute prin reformare termică (560°C, 70 at).

Caracteristici	Materie primă	Benzină reformată
Greutate specifică	0,767	0,734
Limite de fierbere, °C	98-198	104-203
CO/M	40,5	70,2
Randament, %	-	81-82

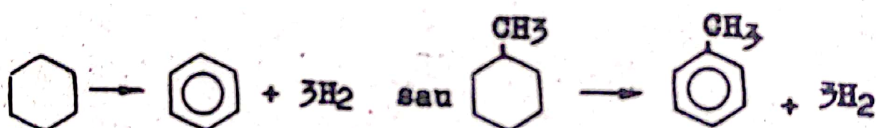
Procesul de reformare catalitică se realizează la temperaturi cuprinse între 450-550°C, presiuni de 10-60 at, în

prezenţa unui catalizator pe bază de oxizi de crom sau de molibden (9-39%) pe suport de γ-alumină ($Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$ sau $MoO_2 - Al_2O_3$) sau catalizatori metalici care conţin 0,2-0,7 % platină depusă pe un suport acid ($Pt-Al_2O_3 \cdot SiO_2$ sau $Pt \cdot Al_2O_3 \cdot HF$ sau halogenuri).

Catalizatorii folosiţi în procesele de reformare au un caracter bifuncţional avînd atît proprietăţi de hidrogenare-dehidrogenare (datorită prezenţei metalului sau a oxidului metalic) cît şi proprietăţi de a cataliza reacţiile de izomerizare (prin caracterul acid al suportului). Intrucît caracterul acid al suportului catalizează şi reacţiile de polimerizare, aceasta ducînd la formarea de cocs, gradul de aciditate precum şi suprafaţa specifică a suportului trebuie să fie riguros controlată.

Reacţiile principale care au loc în procesul de reformare catalitică sînt următoarele :

a) Dehidrogenarea ciclohexanilor la hidrocarburi aromatice, de exemplu :



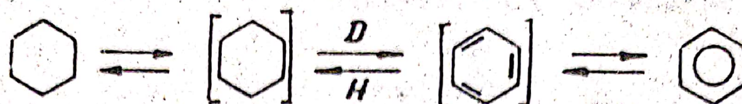
$$\Delta H^o_{298} = + 49{,}20 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^o_{298} = + 23{,}399; \quad \Delta G^o_{800} = - 23{,}122 \qquad (II.53)$$

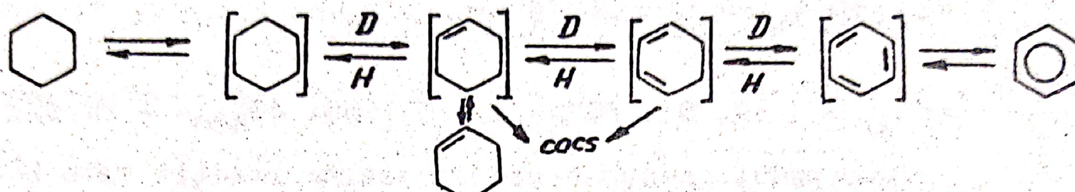
Mecanismul acţiunii platinei şi a oxizilor metalici în reacţiile de dehidrogenare se explică prin adsorbţia activată a moleculei, concomitent pe mai multe centre active ale catalizatorului, ceea ce provoacă o deformare a moleculei şi scindarea de hidrogen.

Din acest punct de vedere există o deosebire principială între acţiunea catalizatorului de platină şi a celor pe bază de oxizi de crom sau de molibden.

In reacţiile de dehidrogenare în prezenţa platinei, conform teoriei multipleţilor, formulată de A.A.Balondin (vezi partea I, pg. 85-86), ciclul de şase atomi de carbon se adsoarbe pe suprafaţa reţelei cristaline a catalizatorului paralel cu această suprafaţă (mecanism de sextet); procesul poate fi reprezentat astfel :

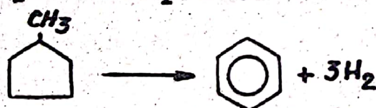


In cazul catalizatorilor oxizi, molecula se adsoarbe perpendicular pe suprafaţa catalizatorului, numai pe două centre active (mecanism de dublet); dehidrogenarea ciclohexanului putînd fi reprezentată astfel :



Cercetările efectuate au dovedit că din toate reacţiile care au loc în timpul procesului de reformare, dehidrogenarea ciclohexanilor decurge cu viteza cea mai mare, realizîndu-se practic conversia corespunzătoare echilibrului termodinamic. Dehidrogenarea avînd o viteză mare de reacţie, temperatura şi viteza volumetrică afectează relativ puţin această reacţie; creşterea presiunii deplasează echilibrul în sens contrar .

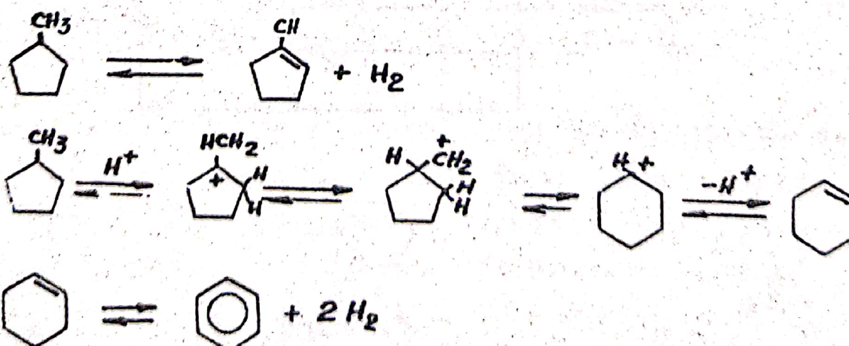
b) <u>Dehidroizomerizarea ciclopentanilor la hidrocarburi aromatice</u>; spre exemplu :



ΔH^{o}_{298} = + 45,32 Kcal

ΔG^{o}_{298} = + 22,439 ; ΔG^{o}_{800} = − 19,092 (II.54)

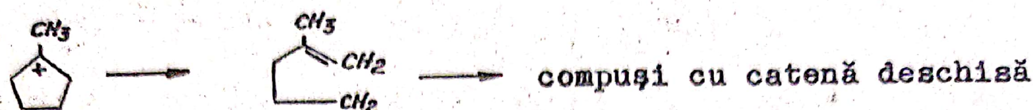
In explicarea mecanismului de reacţie se consideră că ambele caaactere ale catalizatorului sînt necesare şi se sugerează că procesul implică o combinare a hidrogenării şi a reacţiilor ionului carboniu :



Dintre toţi alchil-ciclopentanii conţinuţi în materia primă, metil-ciclopentanul se transformă cu viteza cea mai mică şi totodată nu se transformă în totalitate în benzen datorită reac-

Scanned with OKEN Scanner

ţiilor secundare de hidrocracare :

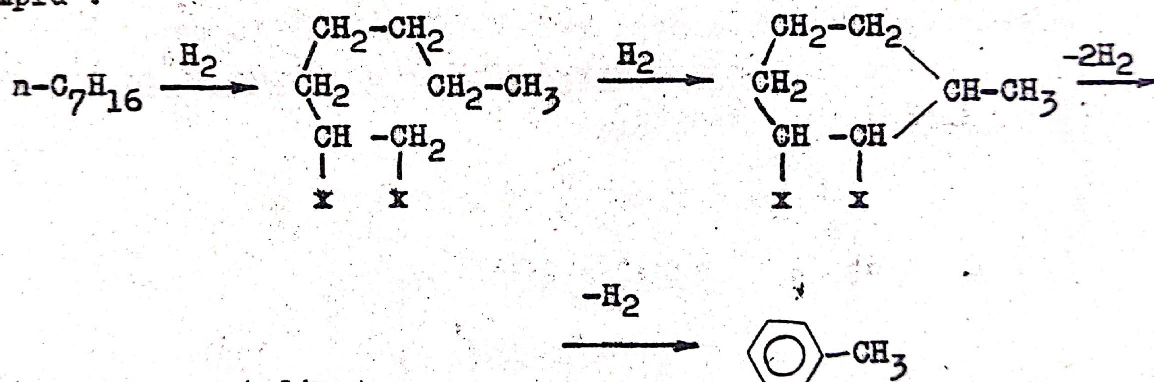


c) Dehidrociclizarea alcanilor, exemplu :



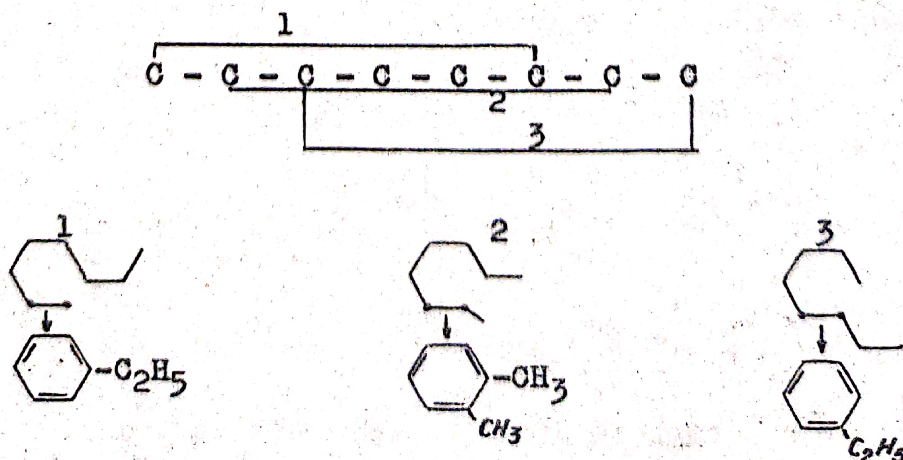
$$\Delta H^{o}_{298} = + 59,78; \quad \Delta G^{o}_{298} = + 31,059; \quad \Delta G^{o}_{800} = - 20,372 \qquad (II.55)$$

Mecanismul acceptat pentru aceste reacţii este acela propus de Pitketbly, Steiner şi Twigg care sugerează că n-alcanul este dehidrogenat la o alchenă, care este adsorbită pe suprafaţa catalizatorului la cei doi atomi de carbon implicaţi la legătura dublă şi că închiderea ciclului are loc între un atom de carbon adsorbit şi un atom de carbon din faza gazoasă; spre exemplu :



în care: x = catalizator.

Pe baza acestui mecanism, se pot prevedea ce produse se pot forma prin dehidrogenarea unui anumit n-alcan; spre exemplu dehidrogenarea n-octanului va conduce la etil-benzen şi o-xilen:



Astfel de rezultate au fost obținute în laborator lucrînd la temperaturi relativ mici și prin folosirea unui catalizator cu aciditate scăzută (Pt-αAl_2O_3). Totuși, pe catalizatori comerciali, cu aciditate mai mare se obțin toți izomerii posibili (tab.II.14) fapt care conduce la presupunerea că izomerizarea n-alcanilor precede dehidrociclizarea.

Tab.II.14 Dehidrociclizarea n-octanului (525°C;1,5 at H_2)

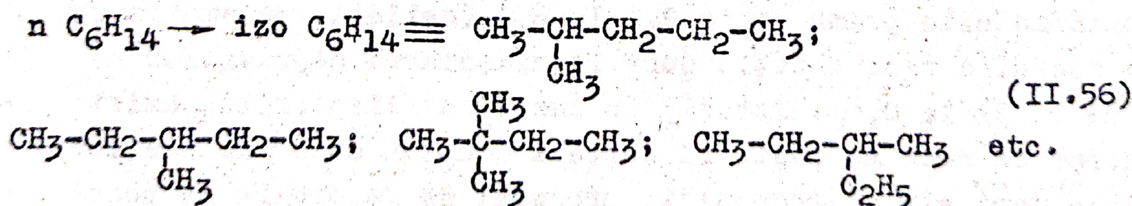
Catalizator	Compoziția fracțiunii aromatice (moli %)					
	Benzen	Toluen	Etil-benzen	o-xilen	m-xilen	p-xilen
Pt-αAl_2O_3	-	-	39,7	58,3	1,4	0,6
Catalizator comercial	8,8	15,9	12,0	26,3	24,1	13,0

Benzenul și toluenul format, în cazul folosirii catalizatorului comercial, sînt un rezultat al reacțiilor de cracare.

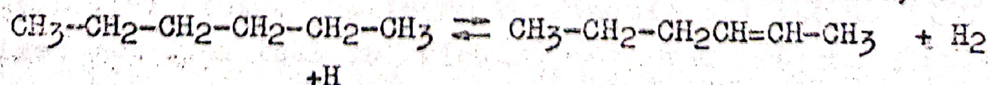
In general, hidrociclizarea n-alcanilor în hidrocarburi aromatice este mai mică decît cea corespunzătoare echilibrului termodinamic datorită reacțiilor de hidrocracare care pot avea loc în timpul procesului de reformare.

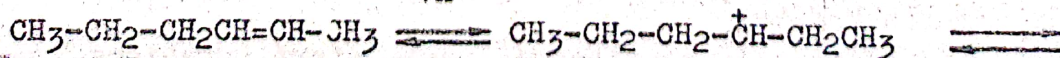
Creșterea temperaturii, micșorarea vitezei volumetrice și a presiunii influențează favorabil desfășurarea acestor reacții.

d) Izomerizarea n-alcanilor în izo-alcani; exemplu:

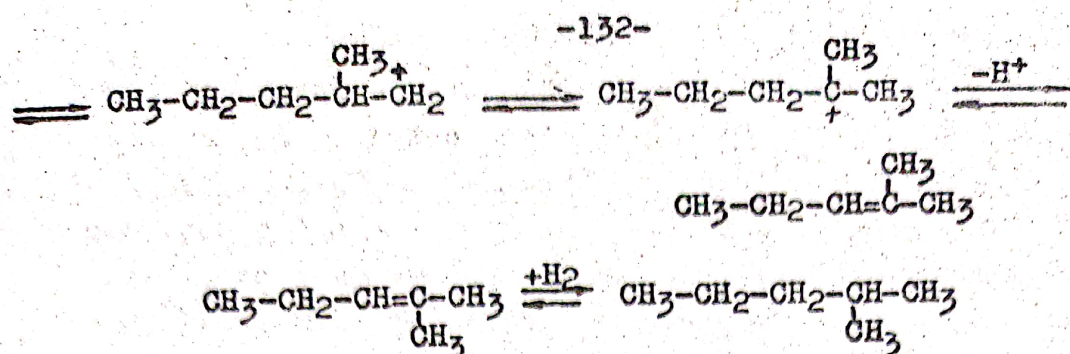


Aceste reacții implică, de asemenea, ambele funcțiuni ale catalizatorului; suportul acestuia avînd însă rolul principal, mecanismul de reacție fiind cel ionic (suportul catalizatorului comportîndu-se similar ca în procesele de cracare catalitică) :





Scanned with OKEN Scanner



Acţiunea de izomerizare a catalizatorilor de platină este mult mai mare decît a celor cu oxizi, cei de molibden fiind mai activi decît cei de crom.

Aceste patru tipuri de reacţii sînt cele mai importante în reformarea catalitică întrucît conduc atît la mărirea cifrei octanice a benzinei, cît şi la obţinerea de hidrocarburi aromatice.

In afară de acestea mai pot avea loc şi alte tipuri de reacţii, cum ar fi : hidrocracarea alcanilor, reacţii de alchilare şi dezalchilare, de transformare a ciclurilor în alcani, de desulfurare sau de polimerizare a hidrocarburilor nesaturate pe suprafaţa catalizatorului cu formare de cocs. Depunerea cocsului va fi cu atît mai mare cu cît suportul catalizatorului are un caracter mai acid. Reacţiile care duc la formarea cocsului pot fi însă împiedicate de funcţia de hidrogenare a metalului sau a oxidului metalic depus pe suport, care după cum s-a arătat activează hidrogenarea hidrocarburilor nesaturate. Intensitatea reacţiilor de hidrogenare depinde de natura catalizatorului, de presiunea parţială a hidrogenului în zona de reacţie, de temperatură şi presiune, spre exemplu: s-a constatat că mărirea raportului hidrogen/materie primă de la 2,1 la 6,3 (ceilalţi parametri de lucru rămînînd neschimbaţi) duce la micşorarea depunerilor de cocs de la 3% la 0,4%. Totuşi, în cazul catalizatorilor oxizi depunerea de cocs nu poate fi evitată complet chiar la presiuni parţiale mari ale hidrogenului; procesul de reformare se poate realiza numai cu regenerarea periodică a catalizatorului prin arderea cocsului depus.

In cazul catalizatorilor de platină, activitatea de hidrogenare a acestuia fiind mare, iar caracterul acid al suportului putînd fi reglat (la prepararea catalizatorului) se poate elimina practic complet formarea cocsului şi deci se pot realiza procedee neregenerative.

In afară de fatorii menţionaţi (temperatură, presiune, raport hidrogen/materie primă, viteză volumetrică) un alt factor care are o deosebită importanţă asupra cantităţii şi calităţii

Scanned with OKEN Scanner

produselor rezultate la reformarea catalitică îl constituie compoziția materiei prime.

In general, drept materie primă se folosesc benzinele de distilare primară și într-o mai mică măsură cele de cracare termică și de cocsare, cu limite de distilare 70-180°C. Fracțiunile cu temperatura de fierbere sub 70°C conțin hidrocarburi cu pînă la șase atomi de carbon, care au ele însele cifre octanice mari și care în procesul de reformare s-ar transforma în cea mai mare parte în gaze, micșorînd randamentul în benzină. Prelucrarea materiilor prime cu punct final de distilare peste 180°C duce la intensificarea reacțiilor de hidrocracare și la mărirea depunerilor de cocs pe catalizator.

In cazul cînd se urmărește obținerea unor anumite hidrocarburi aromatice, limitele de fierbere impuse materiei prime depind de hidrocarbura care urmează să se obțină cu preponderență; spre exemplu, în cazul fabricării benzenului temperatura inițială de distilare a materiei prime trebuie să fie de 62-65°C.

Raportul cicloalcani/alcani, conținut în materia primă prezintă, de asemenea, un rol important în ceea ce privește randamentul și calitatea produselor obținute (tab. II.15).

Tab. II.15. Influența conținutului de alcani și cicloalcani asupra calității produselor obținute prin reformare catalitică.

Caracteristici	Materie primă parafinoasă	Materie primă naftenică
Materia primă:		
Parafine, % vol.	74,0	41,2
Naftene , % vol.	19,0	47,0
Aromatice, % vol.	7,0	11,8
Limite de fierbere, °C	72-149	74- 146
Benzina reformată:		
Randament, % vol.	67,8	82,6
CO/R	95,0	95,0
Aromatice. % vol.	42,5	54,0

Din datele prezentate se observă că materiile prime cu un conținut ridicat de cicloalcani conduc la obținerea de randamente mai ridicate în benzină și la un procent mai mare în aromate.

Totodată, din aceste materii prime se obţine mai mult hidrogen, valorile fiind cuprinse între 0,8-1% greut. la materii prime cu un conţinut de 25% cicloalcani şi 1,5-2% greut. pentru cele cu 50% cicloalcani.

Prezenţa unui conţinut ridicat de hidrocarburi nesaturate în materia primă conduce la mărirea cantităţii de cocs şi la micşorarea cantităţii de hidrogen formate. Impurităţile din materia primă conduc la dezactivarea rapidă a catalizatorilor, de aceea conţinutul în sulf se limitează la 0,01%, iar cel de Pb, As, Cu, la cîteva părţi pe miliard. Din aceste considererte, în marea majoritate a cazurilor (în special cînd materia primă este o benzină formată prin procese distructive) este necesară purificarea prealabilă a acesteia prin hidrofinare.

II.4.9.2. Instalaţii industriale.

In funcţie de natura catalizatorului utilizat, procedeele de reformare aplicate în practică pot fi împărţite în două grupe mari: procedee de hidroformare şi de platformare.

II.4.9.2.1. Procedee de hidroformare.

Se realizează în prezenţa catalizatorilor solizi, la temperaturi de 480-530°C şi presiuni de 18-30 at, folosind instalaţii cu strat fix, mobil sau fluidizat.

a) Procedeele de hidroformare cu strat fix de catalizator-Hidrofining (SUA) sau DHD (Germania) - au cunoscut o oarecare dezvoltare în perioada celui de al doilea război mondial, însă din cauza greutăţilor întîmpinate în regenerarea catalizatorului au fost abandonate.

b) In ceea ce privesc procedeele de hidroformare cu strat mobil de catalizator s-au aplicat două variante cunoscute sub denumirea de procedeul Termofor şi procedeul de Hiperformare, care se deosebesc prin tipul de catalizator utilizat şi prin unele particularităţi constructive. In procedeul Termofor se întrebuinţează un catalizator care conţine 32% oxid de crom şi 68% oxid de aluminiu sub formă de bile sau tablete, în timp ce în procedeul de Hiperformare se foloseşte molibdat de cobalt pe suport alumino-silicat. Regenerarea catalizatorului dezactivat se face fie într-un regenerator multizonal (în cazul procedeului Termofor), fie chiar în conducta de transport a catalizatorului spre partea superioară a reactorului (în procedeul de hiperformare). In timpul procesului de regenerare temperatura catalizatorului este menţinută sub 520°C fie prin utili-

zare, pentru regenerare, a unui amestec de gaze cu un conţinut sub 2% oxigen; fie, în sistemul Termofor, prin utilizarea unor zone de răcire ce alternează cu cele de ardere.

c) Procedeele de hidroformare în strat fluidizat folosesc un catalizator cu 10% oxid de molibden depus sau coprecipitat pe suport de alumină, instalaţiile fiind asemănătoare cu cele descrise la cracarea catalitică.

In general, răspîndirea procedeelor de hidroformare este relativ limitată; în prezent, acest tip de procedee şi-au pierdut din importanţă ne mai construindu-se instalaţii noi.

II.4.9.2.2. Procedee de platformare.

Au fost introduse în tehnică începînd din 1949, folosind catalizatori pe bază de platină; în raport cu modul de funcţionare al catalizatorului şi aceste procedee pot fi împărţite în trei grupe : procedee neregenerative, semiregenerative şi regenerative.

a) Procedeele neregenerative sînt cele mai răspîndite; se caracterizează prin aceea că materia primă, regimul tehnologic şi caracteristicile catalizatorului sînt astfel alese încît depunerile de cocs pe catalizator să fie nule, ceea ce permite funcţionarea instalaţiilor fără regenerarea catalizatorului timp de 2-3 ani. Este recomandabil să se folosească o materie primă cu un conţinut ridicat de cicloalcani şi o presiune parţială a hidrogenului ridicată; regimul tehnologic al procesului fiind următorul: raport molar gaze de recirculare/ materie primă de 3-10, temperatura 455-525°C, presiuni de 20-60 at, viteza volumetrică 1,5-5 l/l.h.

Procedeele neregenerative (Platforming şi Houdryforming) se realizează în instalaţii cu strat fix de catalizator, care conţin mai multe reactoare. In procedeul Platforming (fig.II.11) materia primă de la secţia de separare(1)amestecată cu gazele de recirculare este încălzită într-un cuptor (2) pînă la 430-510°C şi apoi introdusă în reactorul (4). Intrucît procesul de reformare este un proces endotermic, după primul reactor temperatura scăzînd, produsele rezultate sînt reîncălzite într-un alt cuptor (3) pînă la temperatura de regim, după care intră în al doilea reactor (5). Urmează o nouă încălzire (3) după care produsele intră în reactorul al treilea (6). Produsele care părăsesc cel de al treilea reactor sînt răcite prin schimb de căldură cu materia primă, apoi răcite cu apă. După răcire produsele

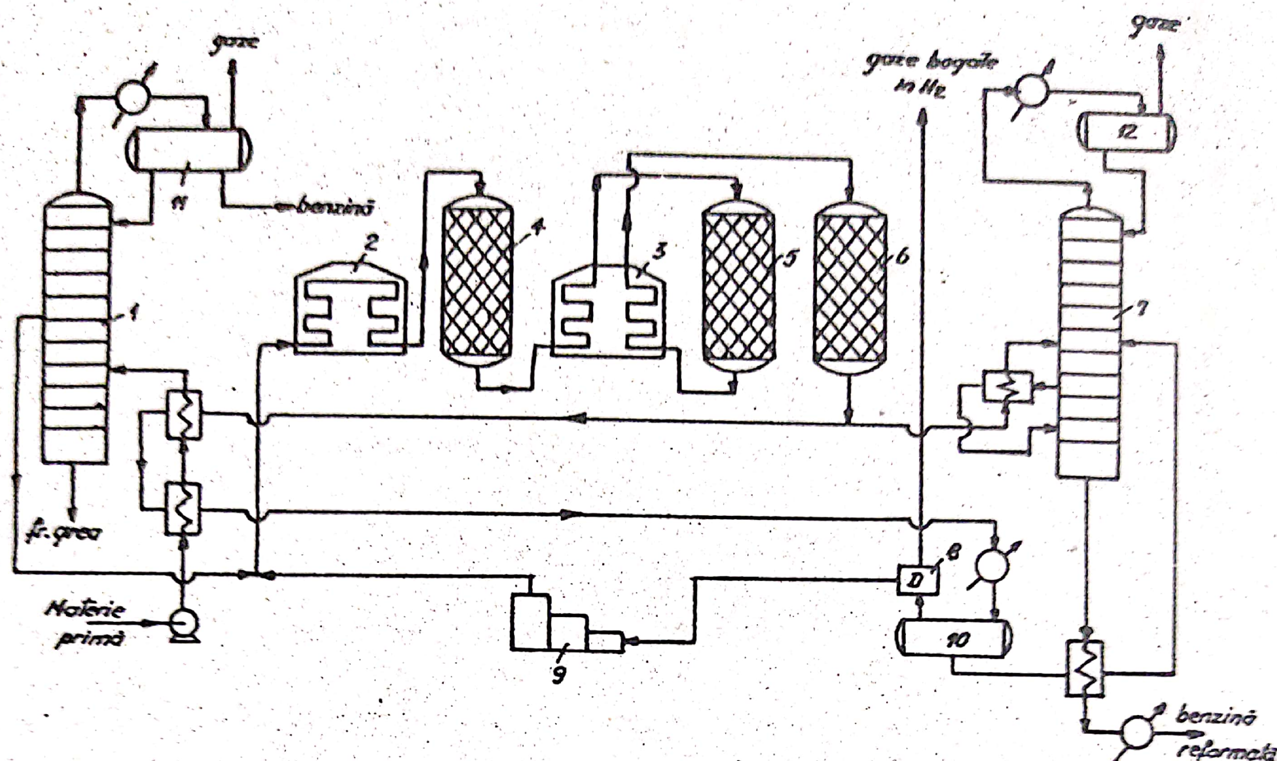


Fig.II.11. Schema instalaţiei după procedeul Platforming.

trec în separatorul de înaltă presiune (10) în care are loc separarea gazelor bogate în hidrogen; o parte din aceste gaze după recomprimare (9) sînt recirculate în sistem. Produsul lichid trece la coloana de stabilizare a benzinei (7) sau în cazul obţinerii hidrocarburilor aromatice la secţia de separare a extractului aromatic.

Procedeul Houdry (fig. II.12) se deosebeşte de cel descris mai sus prin faptul că are un reactor în plus, care asigură purificarea materiei prime. Materia primă în amestec cu gaze de recirculare se încălzeşte într-un cuptor tubular şi apoi intră în reactorul de purificare pentru desulfurarea prealabilă. După separarea gazelor care conţin hidrogen sulfurat, produsul lichid desulfurat se amestecă cu o nouă cantitate de gaze de recirculare şi se trece succesiv prin cele trei reactoare cu două încălziri intermediare. Produsul care iese din ultimul reactor se răceşte şi apoi se separă din gazele bogate în hidrogen. Produsul lichid de la separator trece la stabilizare sau la extracţie cu solvenţi selectivi.

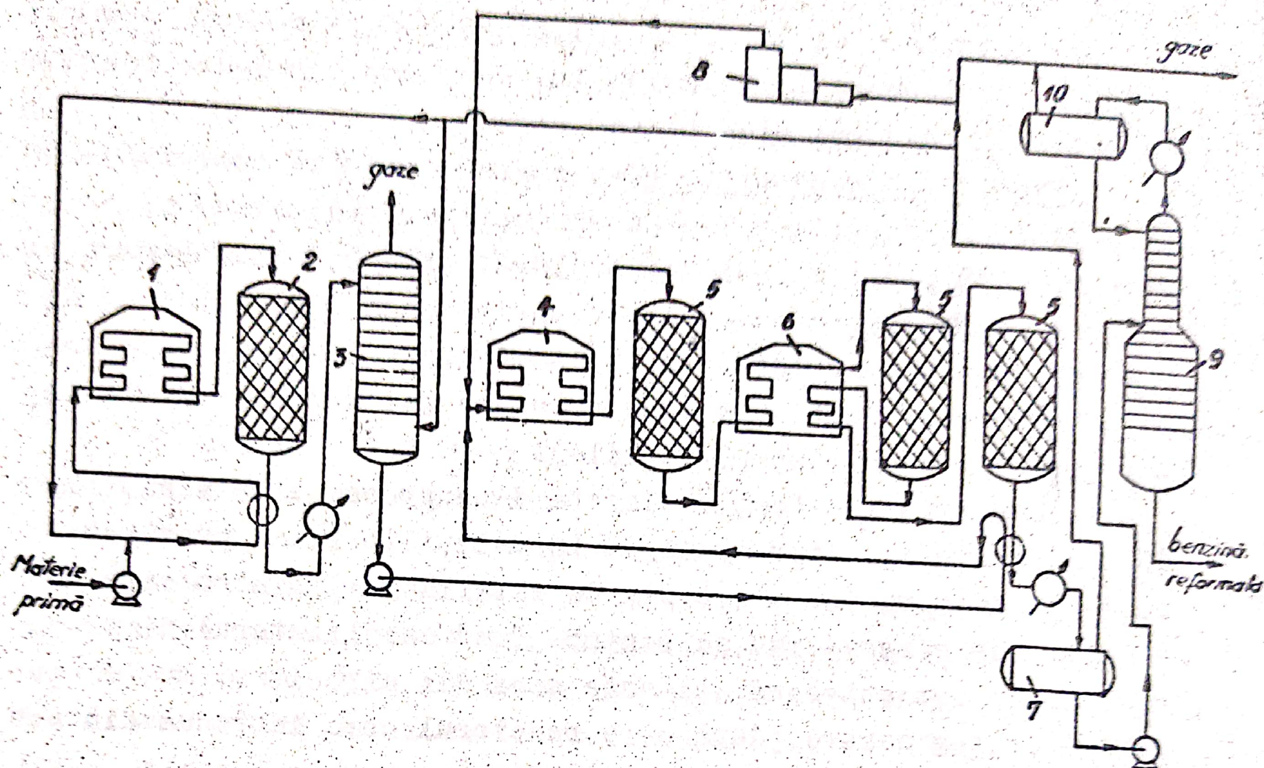


Fig.II.12. Schema instalației după procedeul Houdry.
1-cuptor; 2-reactor pentru desulfurare;
3-coloană de separare a H_2S; 4,6-cuptor;
5-reactor; 7-separator de înaltă presiune;
8-compresor; 9-coloană de stabilizare;
10-vas de reflux.

Principalele caracteristici ale benzinelor reformate obținute prin procedeul Houdry sînt prezentate în tab.II.16.

Tab. II.16 Caracteristicile materiei prime și a benzinei reformate.

Caracteristici	Materia primă	Benzina reformată
Limite de fierbere, °C	92-191	46-207
Parafine, % vol.	42,7	39,1
Naftene , % vol.	37,8	3,4
Aromatice, % vol.	18,8	56,4
Olefine , % vol.	0,7	1,1
CO/R	54,6	89,5
CO/R cu 3 ml/l TEP	76,2	98,5
Randament	-	90,0

Scanned with OKEN Scanner

Procedeele semiregenerative (Sinclair-Baker, Catforming, Savaforming etc) se caracterizeaza prin regenerarea concomitentă a catalizatorului în toate reactoarele după o anumită perioadă de funcţionare (3-6 luni). In acest caz presiunea folosită poate fi ceva mai mică (14-50 at).

Procedeele regenerative au apărut datorită necesităţii de a prelucra materii prime cu un conţinut ridicat de alcani, care implică presiuni mai joase (14-21 at). Scăderea presiunii în zona de reacţie conduce la intensificarea reacţiilor de dehidrociclizare, dar totodată şi la mărirea depunerilor de cocs pe catalizator, fapt care face necesară regenerarea lui la intervale scurte de timp (5-15 zile).

Industrial au fost realizate două procedee de acest tip (Ultraforming şi Powerforming); instalaţiile fiind prevăzute cu 4-6 reactoare (cu strat fix de catalizator) dintre care unul este de rezervă sau de schimb. Cînd catalizatorul dintr-un reactor se dezactivează, el este scos din circuit şi supus operaţiei de regenerare, după care reactorul este introdus din nou în circuit.

Operaţia de regenerare are loc la temperatura de 550°C, cu un amestec de aer şi gaz inert, ce conţine aproximativ 2% oxigen; durata operaţiei fiind de circa 20 ore.

In general, procedeele regenerative au avantajul unei mai mari flexibilităţi atît în ceea ce priveşte compoziţia materiei prime şi a limitelor de distilare, cît şi a regimului tehnologic. Totodată în procesele regenerative randamentul în benzină şi cifra octanică sînt mai mari.

Datorită acestor considerente atît procedeele regenerative, cît şi cele semiregenerative sînt în continuă dezvoltare.

In ţara noastră, instalaţii de reformare catalitică au intrat în funcţiune la Combinatul petrochimic de la Brazi (1961) Gheorghe Gheorghiu-Dej (1965) şi Piteşti (1969) avînd o capacitate de prelucrare de peste 2 milioane tone anual.

II.4.9.3. Separarea hidrocarburilor aromatice.

Pentru separarea aromaticilor din benzina reformată pot fi folosite diferite metode : distilarea, adsorbţia, extracţia şi cristalizarea. Folosirea operaţiei de rectificare nu este satisfăcătoare, întrucît în mediul de reacţie se află diverşi

componenţi care au puncte de fierbere foarte apropiate şi totodată hidrocarburile aromatice formează amestecuri azeotropice cu multe hidrocarburi parafinice şi naftenice. Rezultate acceptabile s-au obţinut prin distilarea azeotropă şi extractivă, spre exemplu: folosind o soluţie de etilcetonă-apă este posibilă recuperarea toluenului prin distilare azeotropă; distilarea extractivă cu fenol poate fi folosită la separarea benzenului şi toluenului. Totuşi procesul care în prezent este folosit aproape în exclusivitate pentru separarea aromaticilor din benzina de reformare este extracţia cu solvenţi selectivi (v.pag. 166).

Din concentratul aromatic separat, benzenul, toluenul şi o-xilenul pot fi separate prin rectificare (tab.II.17) în timp ce p-xilenul se separă prin cristalizare fracţionată avînd punctul de topire mai înalt decît a celorlalţi izomeri. Separarea p-xilenului prin această metodă prezintă dezavantajul că duce la o recuperare sub 70%; de aceea în unele cazuri metoda cristalizării se combină cu izomerizarea m-xilenului la p-xilen, acesta avînd cele mai valoroase aplicaţii practice (materie primă pentru obţinerea fibrelor sintetice tip PET).

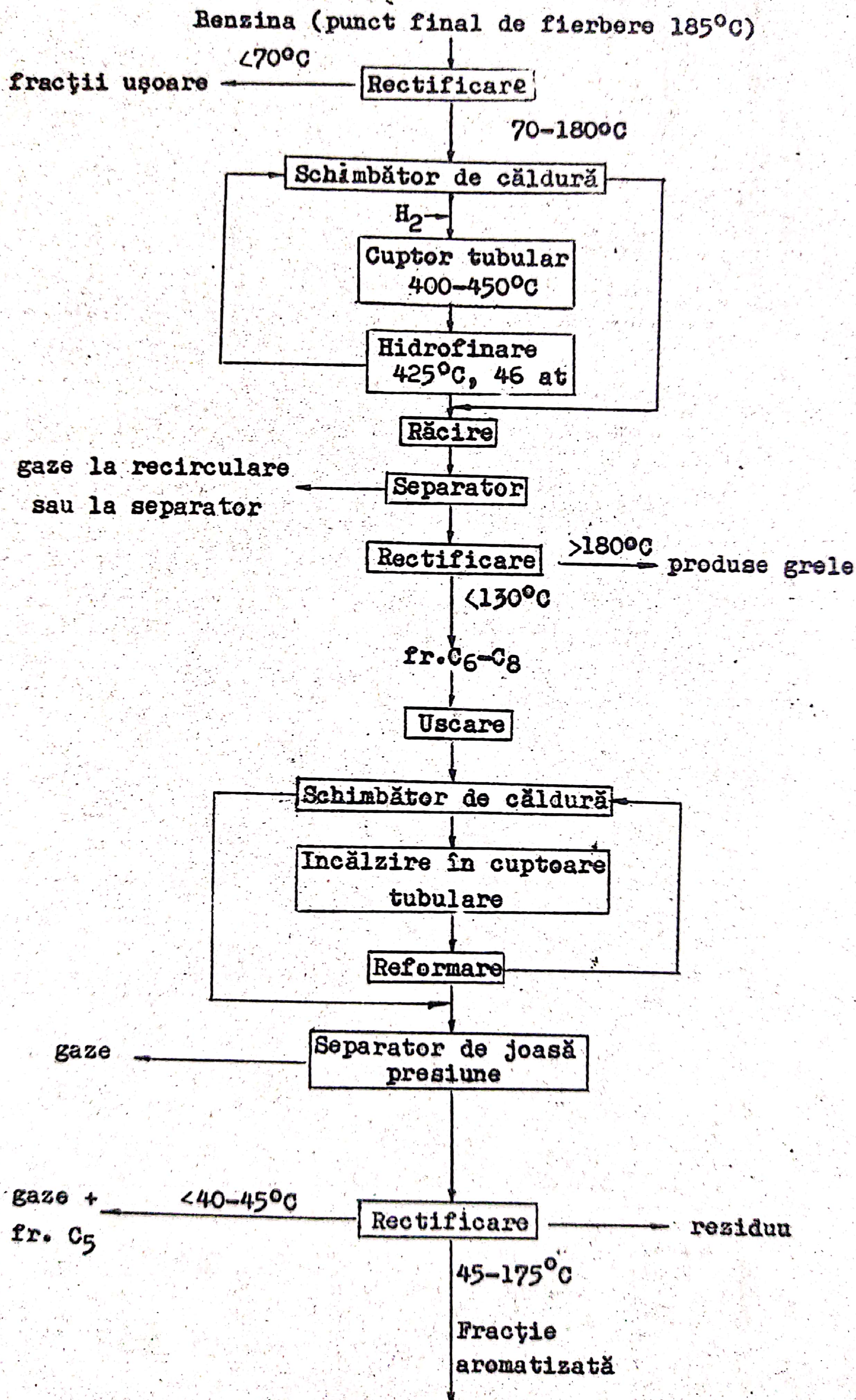
In fig. II.13 se prezintă fluxul tehnologic de obţinerea hidrocarburilor aromatice folosit la Rafinăria Brazi.

Tab.II.17. Proprietăţile fizice ale aromaticilor.

Compusul	Temp. de fierbere, °C	Punctul de topire, °C
Benzen	80,1	+ 5,5
Toluen	110,6	- 95
o-xilen	144,5	- 25,1
m-xilen	139,1	- 47,9
p-xilen	138,3	+ 13,2
etil-benzen	136,1	- 94,9

Etilbenzenul poate fi separat de m-xilen folosind coloane de rectificare de înaltă eficacitate.

De asemenea, în unele ţări, din concentratul aromatic se separă şi unele hidrocarburi aromatice mai grele: C_9 şi C_{10} spre exemplu: 1,2,4-trimetil benzenul (prin rectificare) şi


Benzina (punct final de fierbere 185°C)
<70°C
fracţii uşoare
Rectificare
70-180°C
Schimbător de căldură
H2
Cuptor tubular
400-450°C
Hidrofinare
425°C, 46 at
Răcire
gaze la recirculare
sau la separator
Separator
Rectificare
>180°C
produse grele
<130°C
fr.C6-C8
Uscare
Schimbător de căldură
Incălzire în cuptoare
tubulare
Reformare
gaze
Separator de joasă
presiune
gaze +
fr. C5
<40-45°C
Rectificare
reziduu
45-175°C
Fracţie
aromatizată

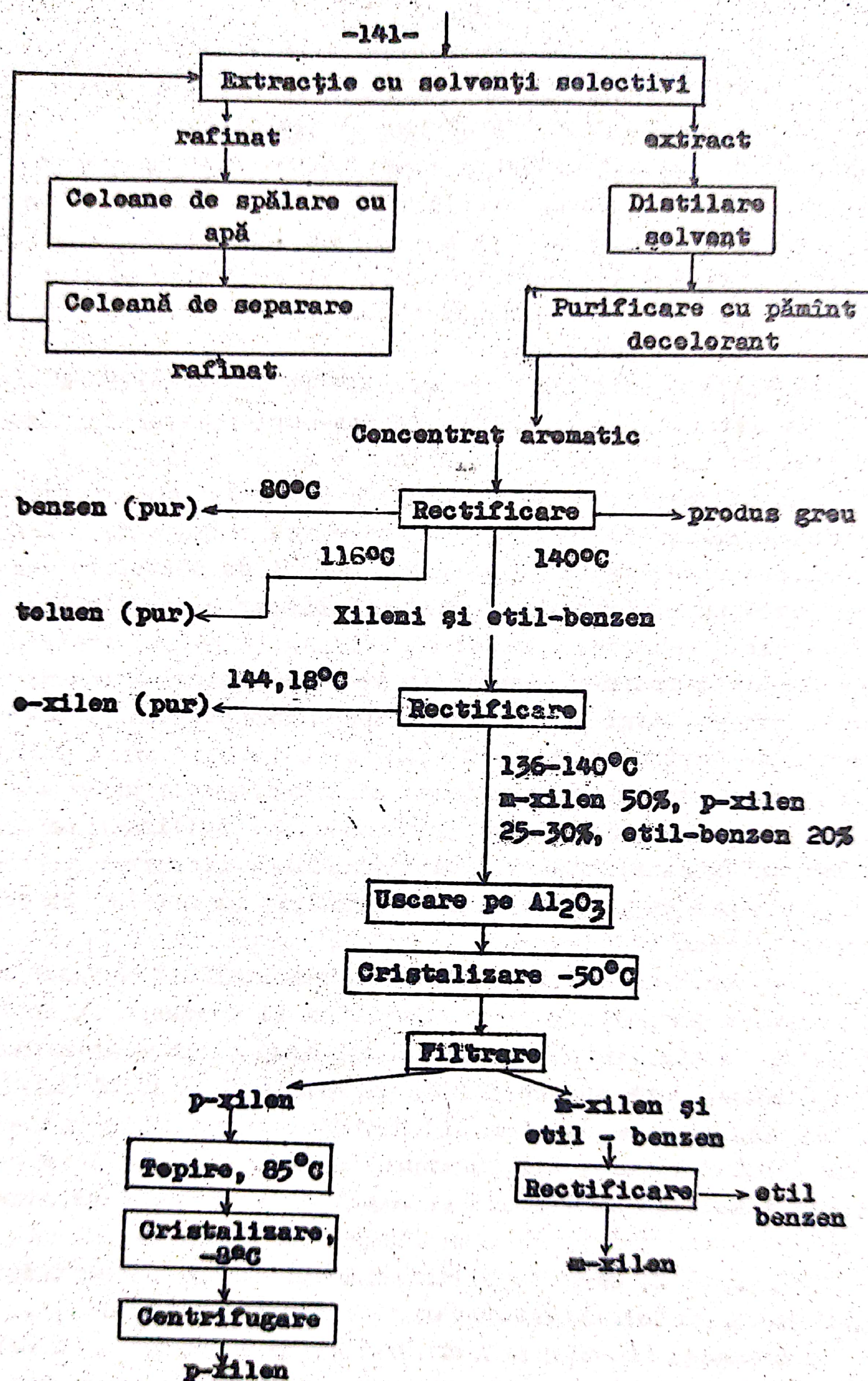


Fig.II.13. Fluxul tehnologic de obţinere a BTX la Combinatul petrochimc-Brazi.

Scanned with OKEN Scanner

1,2,4,5-tetrametil benzen (prin cristalizare).

II.4.10. Izomerizarea și alchilarea

Izomerizarea și alchilarea sînt procese tehnologice cu largi perspective de dezvoltare în viitor, determinate în special de necesitatea de a obține benzine cu sensibilitate redusă și cifră octanică ridicată (>100), cît și pentru obținerea de hidrocarburi pure necesare industriei petrochimice.

II.4.10.1. Izomerizarea.

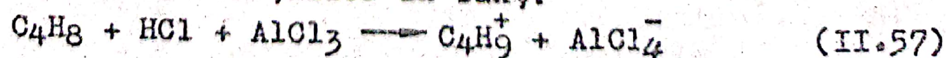
Principalele utilizări ale procesului de izomerizare sînt:

- Transformarea n-butanului în izo-butan, materie primă în procesul de alchilare și la obținerea cauciucului butil.
- Transformarea n-pentanului și n-hexanului în izomerii respectivi folosiți la obținerea benzinei cu cifră octanică mare și uniform repartizată de-a-lungul curbei de distilare; izopentanul este și materie primă pentru fabricarea cauciucului poliizoprenic.
- Izomerizarea m-xilenului în vederea obținerii celor-lalți izomeri cu largi aplicații în industria petrochimică (se va discuta la capitolul respectiv).

Intrucît procesele catalitice sînt mai selective și ca atare mai economice, în prezent sînt cele mai utilizate la scară industrială, catalizatorii folosiți fiind: clorura sau bromura de aluminiu cu promotor acid clorhidric și metale, Pt sau Ni, depuse pe suport acid.

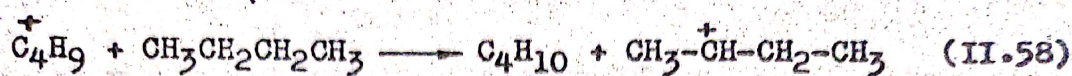
In prezența clorurii de aluminiu s-a realizat industrial izomerizarea n-butanului, procesul putînd fi condus atît în fază gazoasă, la temperaturi de 70-130°C, cînd clorura de aluminiu este folosită pe suport solid, cît și în fază lichidă, 65-100°C, 20 at, clorura de aluminiu fiind prezentă ca un "complex catalitic" lichid, spre exemplu în procedeul Shell se utilizează o soluție de clorură de aluminiu în clorură de stibiu topită.

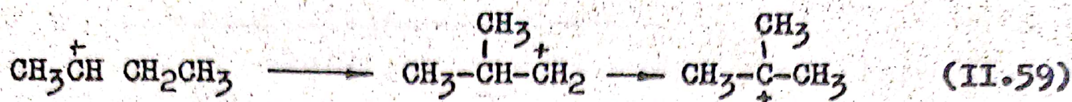
Mecanismul de reacție admis este cel ionic, discuțiile purtîndu-se în modul de interpretare a apariției ionului carboniu. O supoziție este aceea că inițial se formează mici cantități de alchene care generează ionii carboniu, ce acționează ca inițiatori ai reacțiilor în lanț:

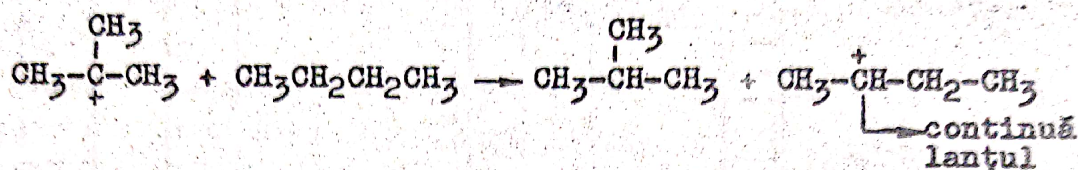


$$C_4H_8 + HCl + AlCl_3 \longrightarrow C_4H_9^+ + AlCl_4^- \qquad (II.57)$$

Scanned with OKEN Scanner







Deoarece ionii carboniu sînt regeneraţi în mod continuu, nu este necesar decît de cantităţi foarte mici de alchene prezente iniţial.

Gradul de conversie fiind de 60%, izobutanul format este separat din amestecul de reacţie prin distilare, iar n-butanul rezidual este recirculat.

Izomerizarea n-alcanilor superiori, în prezenţă de clorură de aluminiu, este însoţită de reacţii secundare, în special disproporţionare şi formare de gudron. Din această cauză, la izomerizarea n-pentanului şi a n-hexanului trebuie adăugat inhibitor, pentru frînarea reacţiilor secundare; izomerizarea hidrocarburilor cu un număr mai mare de atomi de carbon nu s-a putut realiza, pînă în prezent, la scară industrială.

Izomerizarea n-alcanilor, în prezenţă de catalizatori bifuncţionali (Pt sau Ni depus pe suport acid) trebuie condusă în prezenţă de hidrogen, pentru a se putea limita reacţiile de hidrocracare. Mecanismul de reacţie este cel indicat la pag.131.

Dintre procedeele utilizate pe plan mondial, se prezintă schema tehnologică a procedeului Penex (Universal Oil Products) (fig.II.14) în care sînt supuse izomerizării fracţiunea C_5 şi C_6 sau amestecul lor (separat din benzina de rafinărie sau din gazolină), în următoarele condiţii de reacţie : 120-250°C, 21-70 at, necesarul de hidrogen 6-11 m^3/tonă.

La un randament de transformare de 98-99%, caracteristicile produselor obţinute sînt cele prezentate în tab. II.18.

Izopentanul se poate obţine cu o puritate superioară ($>94\%$), iar izohexanii reprezintă circa 70% din amestec.

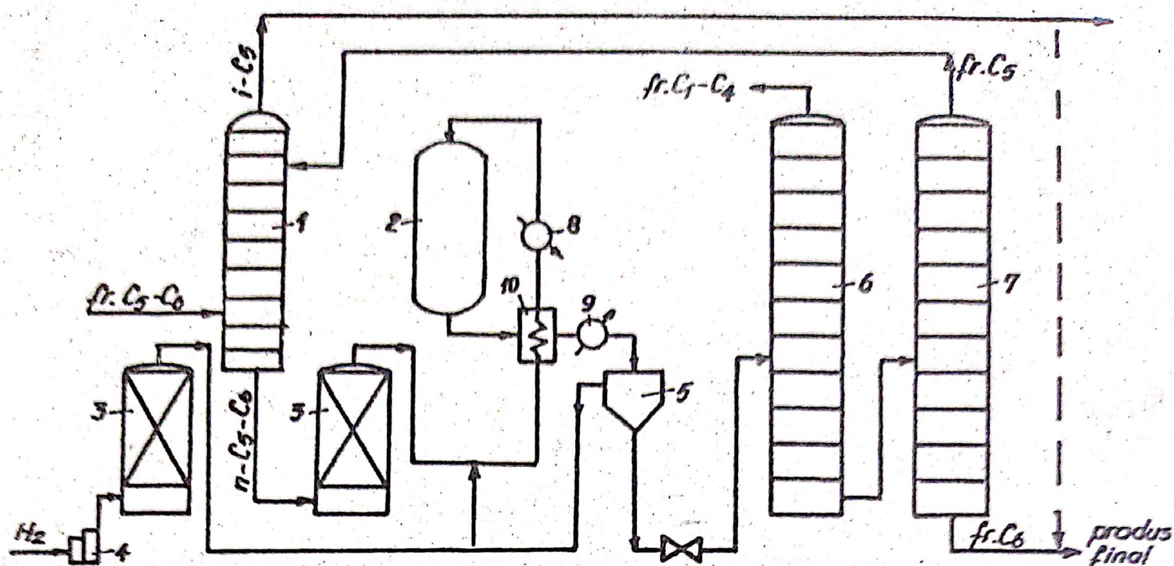


Fig.II.14. Schema tehnologică de izomerizare a n-alcanilor (procedeul Penex).

1-coloană de izopentanizare; 2-reactor; 3-turnuri de uscare; 4-compresor; 5-separator; 6-coloană de stabilizare; 7-coloană de fracţionare; 8-preîncălzitor; 9-răcitor; 10-schimb. de căldură.

Tab.II.18 Caracteristicile produselor obţinute la izomerizarea fracţiunii $C_5 - C_6$.

Caracteristici	Materie primă	Produse	
		C_5	C_6
Componente, % vol.			
i-butan	0,1	0,9	-
n-butan	0,2	-	-
i-pentan	20,0	94,2	0,1
n-pentan	18,9	4,9	0,8
ciclopentan	0,7	-	0,4
dimetil-butan	5,5	-	18,2
metil-pentan	25,3	-	58,5
n-hexan	24,0	-	12,6
metil-ciclo-pentan	2,8	-	7,2
ciclohexan	1,0	-	0,4
C_7 şi omologi superiori	1,8	-	1,6
CO/R	65,4	91,0	74,8
CO/R cu 0,8 ml TEP/l	88,6	103,0	93,0

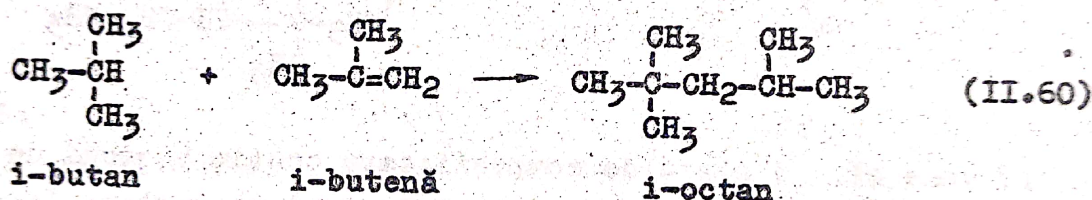
II.4.10.2 Alchilarea.

După reformarea catalitică, procedeul de alchilare reprezintă cel mai economic proces de ridicare a cifrei octanice a unei benzine.

Acest proces a fost introdus în tehnică în jurul anului 1930 şi a avut o mare importanţă în producerea de benzină de aviaţie în perioada celui de al doilea război mondial.

Procesul de alchilare este utilizat şi pentru obţinerea de materii prime, ca: etil-benzen şi izo-propil-benzen, necesare la fabricarea produşilor macromoleculari.

Pentru obţinerea substanţelor cu cifră octanică ridicată, industria utilizează alchilarea unei izoparafine, în mod obişnuit iso-butan, cu olefine : propena, butilenele şi amilenele; spre exemplu :

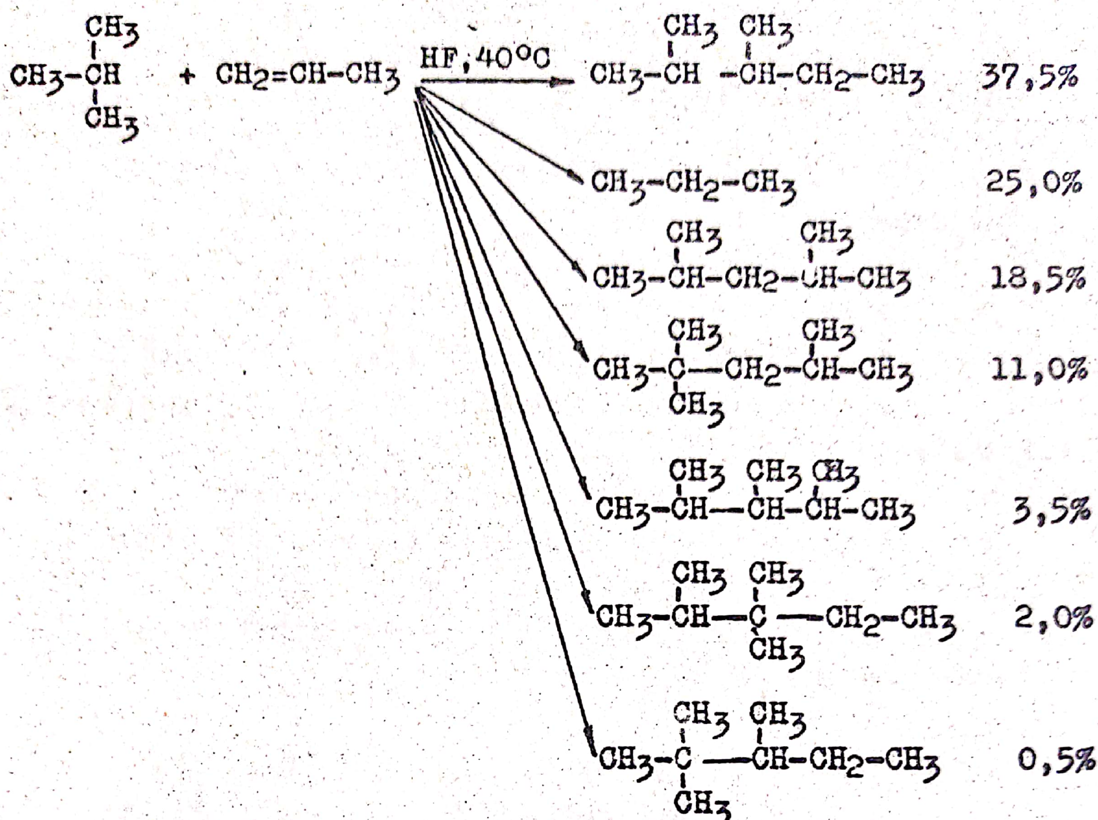


$$\Delta H^{0}_{298} = -18{,}775; \quad \Delta G^{0}_{298} = -7{,}156 \text{ Kcal/mol}$$

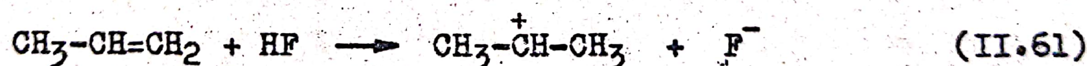
Catalizatorul folosit pentru alchilare este $AlCl_3$, H_2SO_4 (95-96%) sau HF anhidru. Reacţiile fiind puternic exoterme , temperatura de reacţie trebuie controlată cu multă grijă; spre exemplu: cînd H_2SO_4 este folosit drept catalizator, reacţia se conduce la o temperatură de 0-10°C, deoarece temperaturi mai înalte conduc la oxidarea alchenei (deci este necesară o răcire înaintată a produselor de reacţie, fapt care scumpeşte procesul).

Clorura de aluminiu şi acidul florhidric permit temperaturi mai mari, 40-55°C (prin urmare nu este necesară o instalaţie specială de răcire), însă cifra octanică a produsului descreşte cu creşterea temperaturii de alchilare.

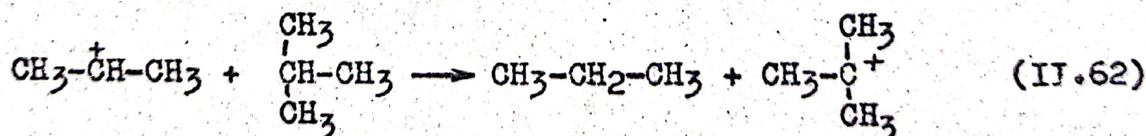
In general, la alchilare se obţine un amestec complex de produse; aşa de exemplu prin alchilarea izobutanului cu propenă se formează :



Se vede că, în afară de compuşii care conţin 7 atomi de carbon se formează propan şi compuşi cu 8 atomi de carbon, fapt care arată că procesul de alchilare nu poate fi explicat printr-o simplă adiţie a izobutanului la legătura dublă. Se presupune că procesul implică o reacţie în lanţ, în care iniţial are loc protonizarea propenei urmată de captarea unui ion de hidrură de izobutan :

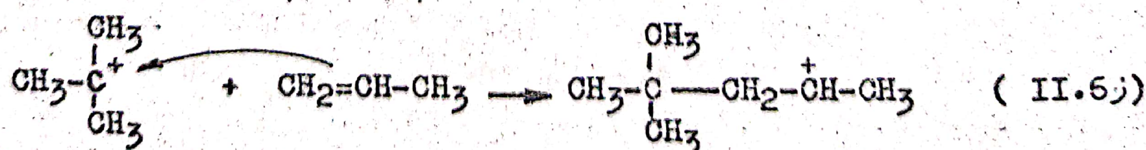


$$CH_3-CH{=}CH_2 + HF \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + F^- \qquad (II.61)$$



$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + CH(CH_3)_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_3 + CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_3 \qquad (II.62)$$

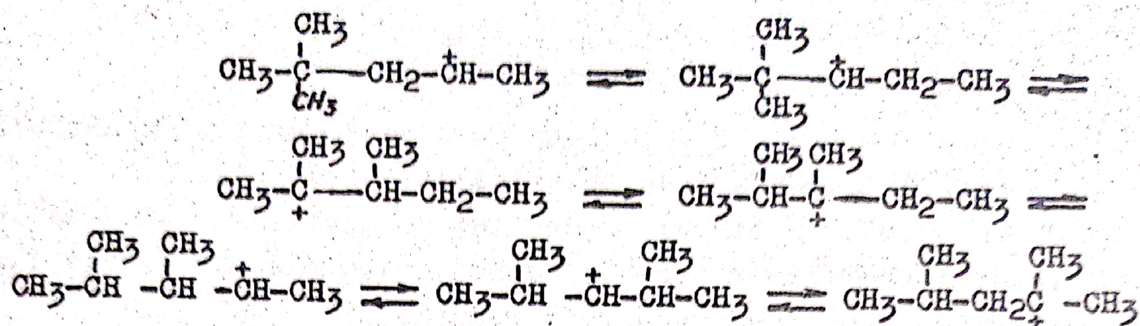
Ionul t-butilcarboniu astfel format reacţionînd cu propena, din mediul de reacţie, dă un ion dimetil-pentilcarboniu:



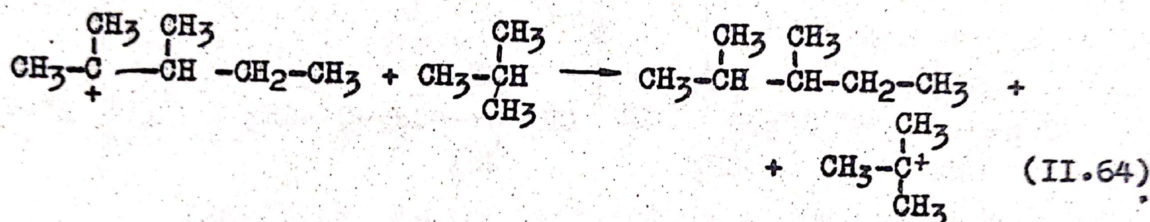
$$CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_3 + CH_2{=}CH-CH_3 \longrightarrow CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3 \qquad (II.63)$$

care suferă o rearanjare, foarte rapidă, dînd un amestec de ioni carboniu, dintre care cea mai mare stabilitate o au ionii

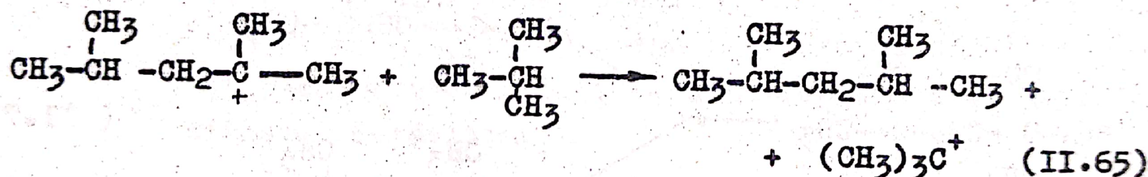
terţiari :



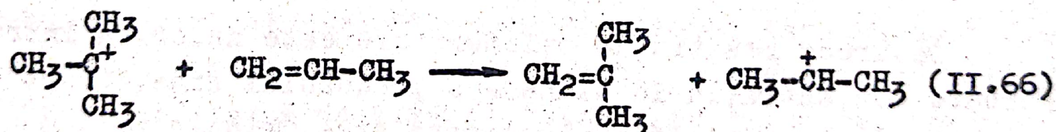
Prin captarea unui ion de hidrură din molecula de izobutan se formează dimetil-pentan şi un ion t-butilcarboniu, care continuă reacţia în lanţ :



sau

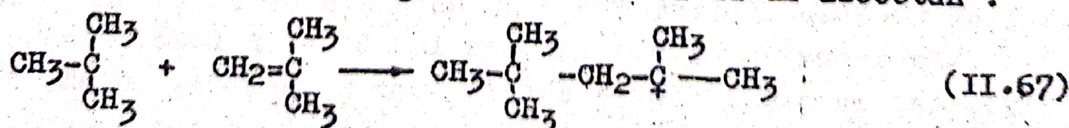


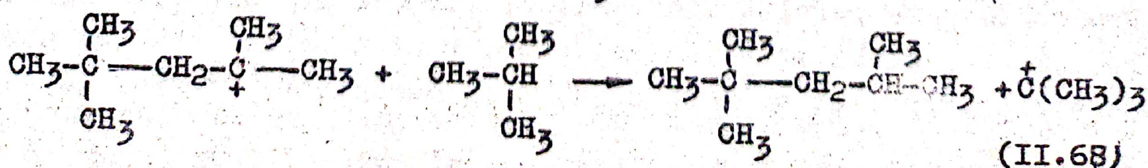
Transferul unui proton de la ionul t-butilcarboniu la propenă poate avea loc şi în modul următor :



Această reacţie este nedorită deoarece ionul izopropil carboniu format este transformat în propan (conform reacţiei II.62), şi se reduce astfel randamentul în produse lichide.

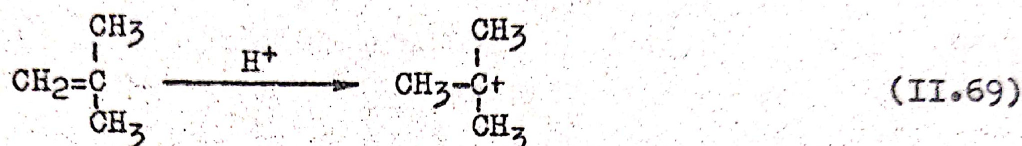
Izobutena formată în reacţia II. 65 va conduce la formare unui ion carboniu C_8, care final va da un izooctan :

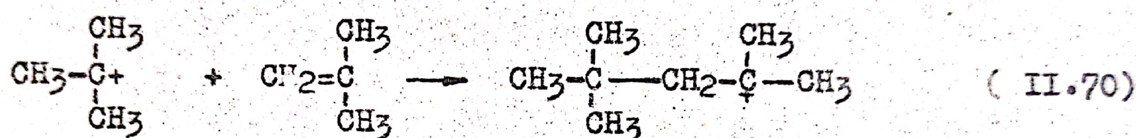


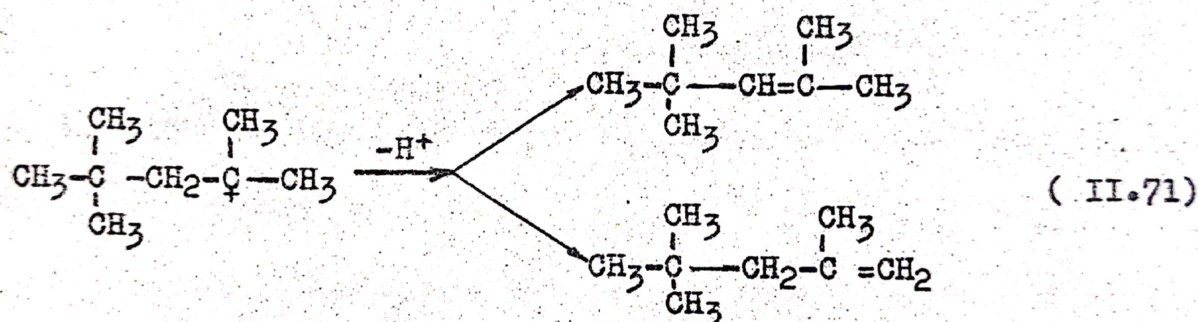


Ionul carboniu C_8, înainte de a capta un ion de hidrură poate suferi rearanjări ca cele indicate mai sus.

Totodată, în timpul procesului de alchilare pot avea loc și reacții de polimerizarea alchenei; spre exemplu la alchilarea cu izobutenă au loc următoarele reacții :







Deoarece reacția de polimerizare este nedorită întrucît mărește concentrația în alchene a produsului final (fapt care îi micșorează stabilitatea) aceasta este frînătă prin menținerea alchenei la o concentrație mică în amestecul de reacție.

Schema tehnologică a unei instalații de alchilare, în prezență de HF, este prezentată în fig. II.15.

Olefinele și izobutanul, în prealabil uscate, sînt introduse în reactor, unde vin în contact cu catalizatorul; omogenizarea masei de reacție efectuîndu-se cu un agitator cu turbină. Raportul dintre izobutan și olefine, la intrarea în reactor este 5/1 - 10/1, iar raportul dintre catalizator și materia primă, de 1/1. Produsele care rezultă din reactor, formate din hidrocarburi nemodificate, alchilat și catalizator, sînt separate într-un strat de hidrocarburi și unul de acid, prin decantare. Stratul de acid

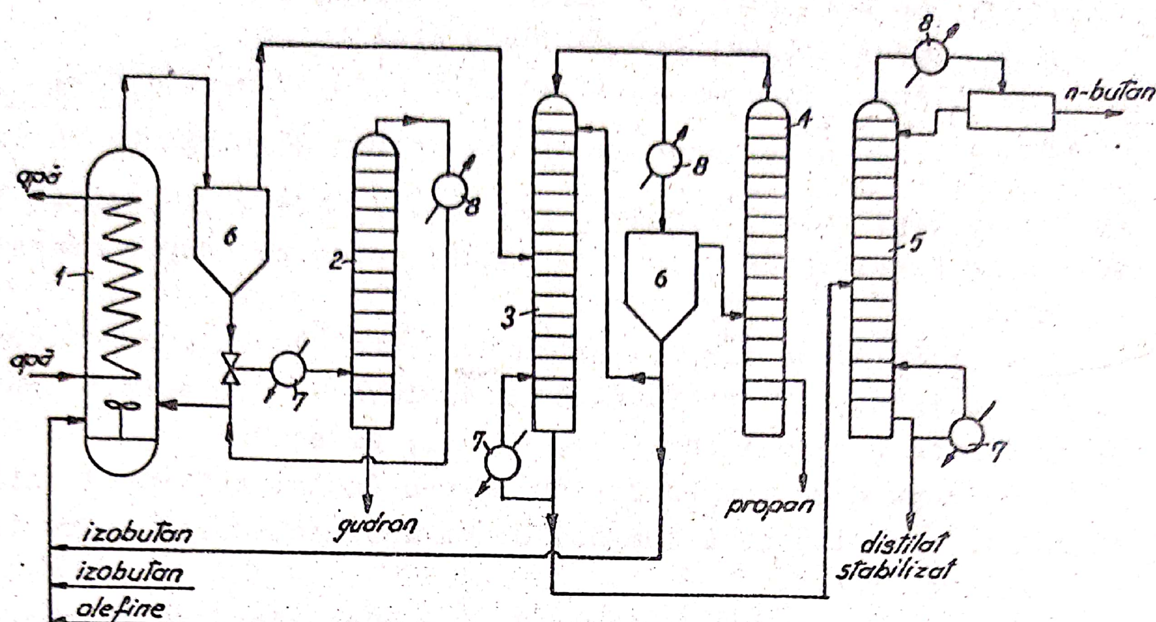


Fig.II.15 Schema tehnologică a unei instalații de alchilare cu HF.
1-reactor; 2-coloană pentru regenerarea catalizatorului; 3,4,5-coloane de fracționare; 6-separatoare; 7-preîncălzitoare; 8-răcitoare.

este reîntors în reactor; deoarece în timpul procesului se formează și cantități mici de polimerizate grele, catalizatorul trebuie regenerat periodic prin distilare. Stratul de hidrocarburi conține puțin acid dizolvat care se îndepărtează prin fracționare, ca produs de vîrf al coloanelor și se reintroduce în circuit.

Fracționarea stratului de hidrocarburi se realizează în trei coloane; în prima coloană se separă izoheptanul care se reîntoarce în circuit, în a doua se separă propanul rezultat în procesul de alchilare, iar în a treia se stabilizează alchilatul prin îndepărtarea, ca produs de vîrf, a butanului conținut în acesta.

II.4.11. Rafinarea produselor petroliere.

Prin procesele de rafinare se urmărește purificarea produselor petroliere cu scopul de a le aduce la condițiile impuse de normele de standardizare, în ceea ce privește culoarea, mirosul, stabilitatea la lumină și aer etc, sau separarea unor

componente de bază pentru industria petrochimică.

In cadrul acestui proces poate avea loc :

a) Eliminarea compuşilor cu sulf (H_2S, CS_2, RSH, R_2S, R_2S_2, CH=CH / CH=CH >S) care au influenţă negativă asupra sensibilităţii la etilare a benzinelor, formării produselor nocive la ardere, favorizează formarea de gume , au acţiune corozivă asupra aparaturii etc.

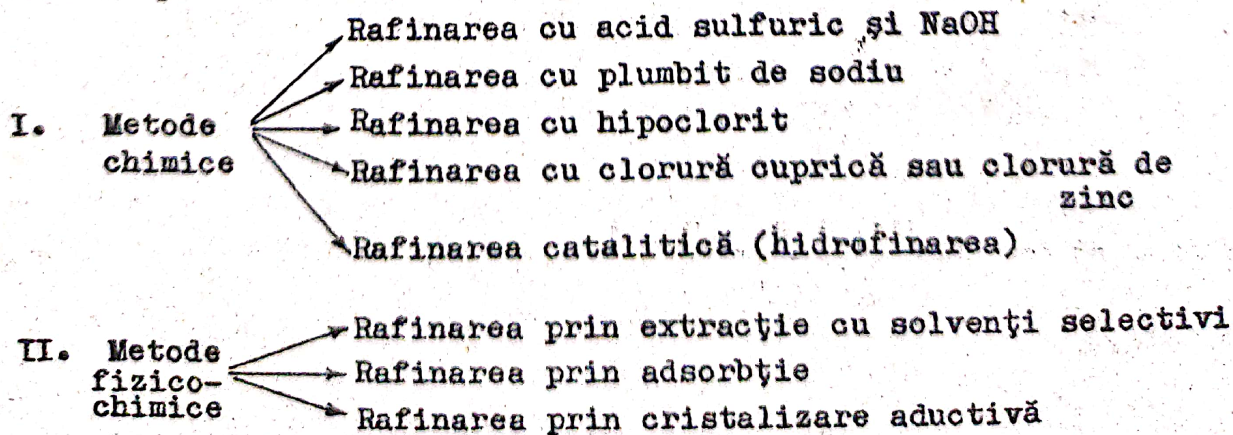
b) Eliminarea compuşilor cu elemente dăunătoare catalizatorilor utilizaţi în prelucrarea secundară sau folosirii produselor finite (compuşi cu N_2, V, Fe, Ti, As etc).

c) Separarea compuşilor cu oxigen (acizi naftenici, acizi alifatici, fenoli) şi a compuşilor cu masă moleculară mare (răşini şi asfaltene).

d) Separarea din unele produse a unor clase de hidrocarburi: aromate, parafine, olefine, diolefine, care pe de o parte pot afecta calitatea produselor petroliere (de exemplu: hidrocarburile aromatice afectează calităţile de ardere ale lampantului, diolefinele conduc la formare de gume) iar pe de altă parte sînt materii prime valoroase pentru industria chimică.

Se supun proceselor de rafinare toate produsele petroliere, de la benzină pînă la uleiuri şi parafină, rezultate atît în prelucrarea primară cît şi în cea secundară, fie într-un singur stadiu de rafinare, fie în două sau mai multe stadii.

Principalele metode de rafinare, utilizate pînă în prezent în practica industrială pot fi clasificate astfel :



II.4.11.1. Rafinarea cu acid sulfuric şi hidroxid de sodiu.

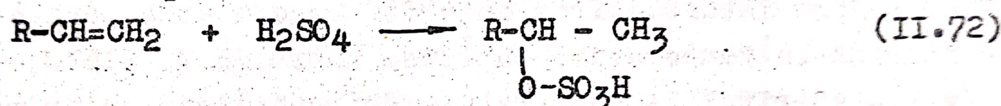
Deşi este metoda cea mai veche, e răspîndită mult şi în prezent.

Acţiunea acidului sulfuric asupra fracţiunilor petroliere este influenţată de natura şi concentraţia componenţilor existenţi, reactivitatea acidului sulfuric scăzînd în ordinea : compuşi bazici ai azotului > răşini şi asfaltene > hidrocarburi nesaturate > hidrocarburi aromatice > acizi naftenici.

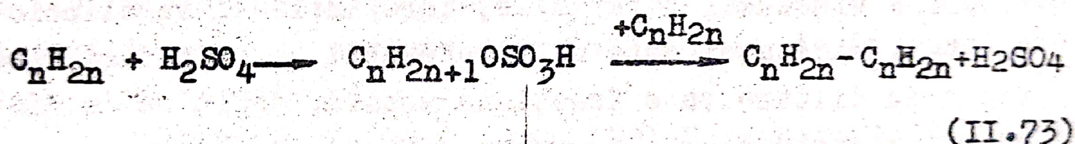
- Compuşii bazici cu azot sînt cei mai uşor de eliminat prin transformare în sulfaţi şi dizolvare în gudronul acid.

- Parte din răşini sînt transformate în asfaltene, iar altă parte dă naştere la acizi sulfonici. Asfaltenele sînt condensate şi înglobate în gudronul acid, o dată cu răşinele.

-Cu alchenele poate forma alchil-sulfaţi sau poate conduce la formare de polimeri:

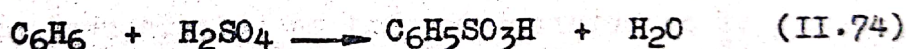


$$R{-}CH{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow R{-}CH(O{-}SO_3H){-}CH_3 \qquad (II.72)$$



$$C_nH_{2n} + H_2SO_4 \longrightarrow C_nH_{2n+1}OSO_3H \xrightarrow{+C_nH_{2n}} C_nH_{2n}{-}C_nH_{2n} + H_2SO_4 \qquad (II.73)$$

- Hidrocarburile aromatice sînt sulfonate, spre exemplu:



$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O \qquad (II.74)$$

iar acizii sulfonici formaţi trec în gudronul acid.

- Acizii naftenici sînt dizolvaţi în bună parte în acidul sulfuric şi se sulfonează cu atît mai uşor cu cît masa lor moleculară este mai mare; de aceea, în cazul cînd se doreşte a se separa aceste produse în stare pură este necesară o rafinare prealabilă cu hidroxid de sodiu .

- Compuşii cu sulf se elimină numai în mică proporţie prin dizolvare şi oxidare.

- Cu hidrocarburile parafinice şi naftenice nu reacţionează însă la proporţii mici de substanţe uşor reacţionabile, pot trece în gudronul acid, probabil prin emulsionare.

Rafinarea cu acid sulfuric depinde de următorii factori:

a) Concentraţia acidului; diferă în funcţie de natura fracţiunii de purificat şi a scopului urmărit. In general, pe

măsură ce crește concentrația, efectele principale ale acidului trec succesiv prin fazele de neutralizare (la diluție mare), urmată de fazele de polimerizare, oxidare, sulfonare însoțită de dizolvare. Acidul cu concentrația sub 80% se întrebuințează la rafinarea benzinei de cracare termică întrucît elimină practic numai diolefinele; acidul cu concentrația peste 90% reacționează cu monoolefinele și aromaticele.

Deoarece oțelurile și fonta sînt atacate de acidul sulfuric cu concentrația sub 80% se preferă să se lucreze cu acid mai concentrat, pentru a se evita necesitatea construirii aparatelor din oțeluri speciale.

b) Proporția de acid depinde de natura produsului și de gradul de rafinare dorit; în mod obișnuit variază între 1,5-5%.

c) Temperaturile ridicate favorizează îndepărtarea hidrocarburilor nesaturate și aromatice, iar temperaturile joase sînt indicate pentru reducerea conținutului de compuși cu sulf și pentru îmbunătățirea culorii. Majoritatea benzinelor se rafinează la temperaturi cuprinse între -5 și -15°C; lampantul și white-spiritul la temperatura obișnuită sau chiar mai mare; uleiurile vîscoase, parafinele, cerezinele și vaselinele la temperaturi ridicate (este mai preferabil să se reducă viscozitatea prin diluare cu o fracțiune ușoară, decît să se ridice prea mult temperatura).

d) Timpul de contact variază cu materia primă supusă tratării și cu natura sistemului de agitare realizat pentru contactarea celor două faze (agitare mecanică, centrifugală, pneumatică etc).

Rafinarea cu acid sulfuric este urmată de tratarea cu hidroxid de sodiu care urmărește îndepărtarea substanțelor acide: acid sulfuric rezidual, hidrogen sulfurat, bioxid de carbon, mercaptani, fenoli, acizi grași, naftenici etc. Neutralizarea este îngreuiată de hidroliza sărurilor formate, în special a naftenaților și de formarea emulsiilor, mai ales în cazul uleiurilor. Prin scăderea temperaturii și creșterea concentrației soluției alcaline hidroliza naftenaților este micșorată. Pentru neutralizarea uleiurilor se folosesc, însă, concentrații mari și temperaturi ridicate, deoarece concentrațiile mici favorizează emulsionarea.

Din cauza stabilității lor aceste emulsii pot cauza pierderi însemnate și reduc capacitatea instalațiilor, de aceea în

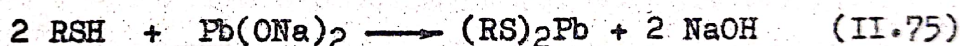
ultimul timp, neutralizarea uleiurilor se realizează din ce în ce mai mult pe cale uscată (cu Na_2CO_3, NH_3 sau contactare cu pămînt decolorant).

In practica industrială, instalaţiile de rafinare cu acid sulfuric şi hidroxid de sodiu pot fi cu funcţionare periodică sau continuă; în general se urmăreşte şi separarea prealabilă a acizilor naftenici care au multiple utilizări (la fabricarea detergenţilor şi a săpunurilor, a sicativilor, a dezemulsionanţilor, ind. tăbăcăriei etc); se lucrează după următorul flux tehnologic (Fig. II.16) .

Intrucît rafinarea cu acid sulfuric şi hidroxid de sodiu elimină numai o parte din compuşii cu sulf conţinuţi în produsele petroliere,aceasta este combinată cu alte metode utilizate în acest scop, dintre care amintim: tratarea cu plumbit de sodiu, cu clorură cuprică sau cu hipoclorit.

II.4.11.2. Rafinarea cu plumbit de sodiu.

Este cunoascută şi sub denumirea de procedeul Doctor şi constă în tratarea fracţiunii petroliere cu o soluţie de plumbit de sodiu (litagră şi hidroxid de sodiu) în prezenţa unei cantităţi minime de sulf elementar, cu scopul de a transforma mercaptanii -care au acţiune corozivă şi nocivă- în disulfuri care nu sînt corozive :

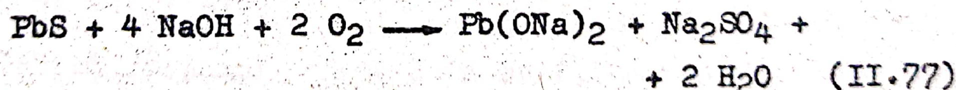


$$2\ RSH + Pb(ONa)_2 \longrightarrow (RS)_2Pb + 2\ NaOH \qquad (II.75)$$



$$(RS)_2Pb \longrightarrow R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + PbS \qquad (II.76)$$

Soluţia doctor utilizată se regenerează prin sulfalare de aer la 80-110°C ,



$$PbS + 4\ NaOH + 2\ O_2 \longrightarrow Pb(ONa)_2 + Na_2SO_4 + 2\ H_2O \qquad (II.77)$$

Procedeul prezintă incoveniente, întrucît există greutăţi în dozarea corectă a sulfului: un exces de sulf conduce la micşorarea susceptibilităţii benzinei faţă de tetraetil plumb, iar o proporţie prea mică poate da naştere la emulsii stabile şi la o separare dificilă a sulfurii de plumb. De aceea, procedeele moderne de doctorizare au înlocuit tratarea cu plumbit prin tratare cu sulfură de plumb (procedeul Petrico Loeap). In acest caz benzina se spală cu o soluţie de hidroxid de sodiu (pentru eliminarea H_2S şi a unei părţi din RHS), apoi se introduce o anumită proporţie de aer şi se trece ascendent printr-o coloană în care se află un strat de sulfură de plumb :

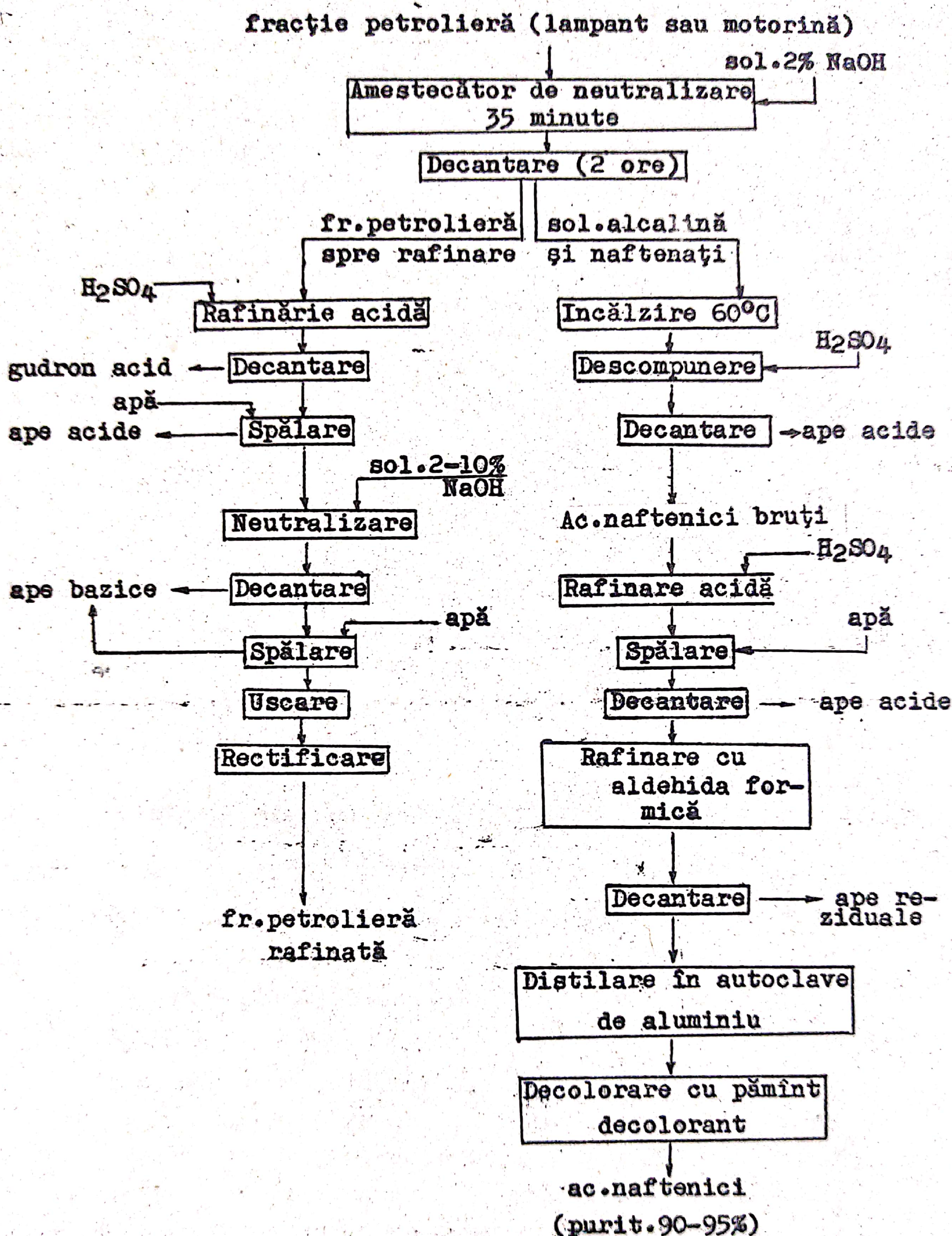
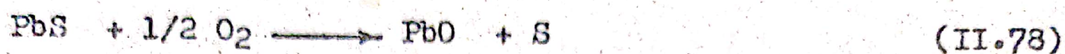
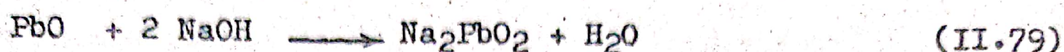


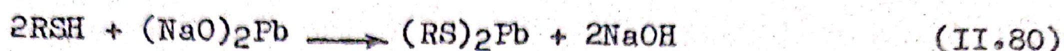
Fig.II.16. Fluxul tehnologic de separare a acizilor naftenici şi rafinare cu acid sulfuric şi hidroxid de sodiu a fracţiunilor petroliere.



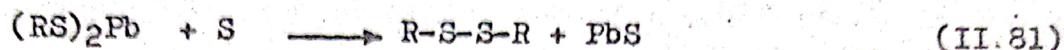
$$PbS + 1/2\ O_2 \longrightarrow PbO + S \qquad (II.78)$$



$$PbO + 2\ NaOH \longrightarrow Na_2PbO_2 + H_2O \qquad (II.79)$$



$$2RSH + (NaO)_2Pb \longrightarrow (RS)_2Pb + 2NaOH \qquad (II.80)$$



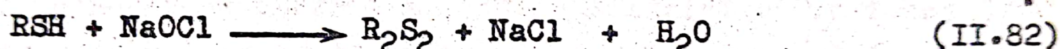
$$(RS)_2Pb + S \longrightarrow R-S-S-R + PbS \qquad (II.81)$$

Reacţia globală, poate fi considerată reacţia de oxidare a mercaptanilor cu oxigenul din aerul injectat în benzină, cu formare de disulfuri şi apă.

II.4.11.3. <u>Rafinarea cu hipoclorit de sodiu</u>.

Unele fracţiuni, deschise la culoare, pentru îndepărtarea compuşilor cu sulful, se pot supune unei rafinări suplimentare cu hipoclorit.

Cînd condiţiile de lucru sînt moderate mercaptanii sînt transformaţi în disulfuri, iar cînd condiţiile sînt energice, atît mercaptanii cît şi disulfurile sînt transformate în acizi sulfonici:



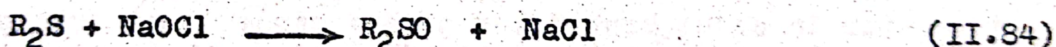
$$RSH + NaOCl \longrightarrow R_2S_2 + NaCl + H_2O \qquad (II.82)$$



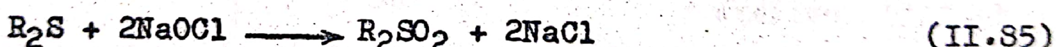
$$RSH + 3NaOCl \longrightarrow R-SO_3H + 3\ NaCl \qquad (II.83)$$

Acizii sulfonici sînt solubili în apă şi deci se îndepărtează din fracţiunea petrolieră.

Sulfurile alchilice sînt oxidate mai energic trecînd în sulfoxizi sau sulfone :



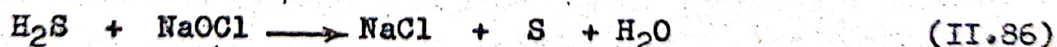
$$R_2S + NaOCl \longrightarrow R_2SO + NaCl \qquad (II.84)$$



$$R_2S + 2NaOCl \longrightarrow R_2SO_2 + 2NaCl \qquad (II.85)$$

care, de asemenea, pot fi îndepărtate prin spălare.

Tiofenii nu sînt oxidaţi de soluţiile de hipoclorit, hidrogenul sulfurat este transformat în sulf, care rămîne în distilat :

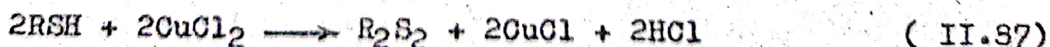


$$H_2S + NaOCl \longrightarrow NaCl + S + H_2O \qquad (II.86)$$

După purificare, produsul petrolier se tratează cu pămînturi decolorante şi se redistilă.

II.4.11.4. <u>Rafinarea cu clorură cuprică</u>.

Are drept scop, de asemenea, de a transforma mercaptanii în disulfuri, conform reacţiei :



$$2RSH + 2CuCl_2 \longrightarrow R_2S_2 + 2CuCl + 2HCl \qquad (II.87)$$

Regenerarea reactivului se efectuează prin oxidare cu aer sau oxigen :

Scanned with OKEN Scanner



$$2\,CuCl + 2\,HCl + 1/2\,O_2 \longrightarrow 2\,CuCl_2 + H_2O \qquad (II.88)$$

Contactarea cu clorură cuprică se poate face prin tratarea benzinei printr-un strat de granule de pămînt decolorant impregnat cu clorură sau prin contactare cu soluţia acesteia, sau cel mai bine cu nămol de pămînt cupric cu apă.

Proporţia necesară de aer (procedeul Perco) sau de oxigen (procedeul Linde) se injectează în curentul de benzină şi de nămol care se recirculă în sistem.

II.4.11.5. Hidrofinarea.

II.4.11.5.1. Chimismul hidrofinării.

Hidrofinarea este un proces de rafinare prin hidrogenare catalitică, care s-a dezvoltat relativ recent, pe de o parte datorită necesităţilor unei purificări avansate a fracţiunilor petroliere utilizate ca materii prime în procesele de cracare şi reformare catalitică (pentru a proteja catalizatorii), iar pe de altă parte datorită faptului că în rafinării a început să apară un mare disponibil de hidrogen, din procesele de reformare.

Totodată, extinderea hidrofinării a fost determinată şi de necesitatea reducerii conţinutului de sulf şi azot din combustibilii pentru motor, pentru a micşora astfel efectele corozive, iar în cazul benzinelor a mări concomitent susceptibilitatea la etilare.

Importanţa actuală a procesului de hidrofinare poate fi ilustrată prin creşterea rapidă a capacităţilor industriale, puse în funcţiune pe plan mondial (în 1965: 180 mii tone anual, în 1973: peste 300 mii tone anual), atingînd în ţări cu industrie de prelucrare a ţiţeiului dezvoltată circa 25% din capacitatea totală de prelucrare.

Produsele supuse hidrofinării sînt, în prezent, benzinele (circa 60% din capacitatea instalaţiilor existente) şi distilatele medii (circa 20%). Se supune, de asemenea, operaţiei de hidrofinare: parafina, extractele aromatice, uleiurile, combustibili de reactor şi în ultimul timp se aplică şi la desulfurarea combustibilului greu.

In ţara noastră, capacitatea totală de hidrofinare prezintă un nivel similar cu cel mondial, fiind de circa 20% din capacitatea totală de prelucrare a ţiţeiului. Procesul de hidrofi-

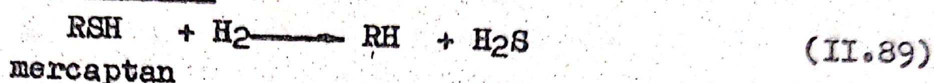
Scanned with OKEN Scanner

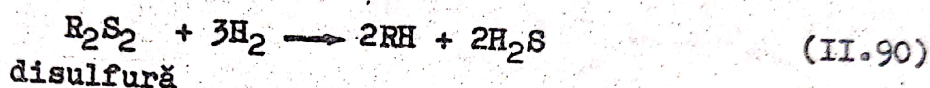
nare a benzinelor şi a motorinelor a cunoscut o largă aplicare începînd din 1967, iar introducerea hidrofinării uleiurilor este prevăzută pentru viitorul apropiat.

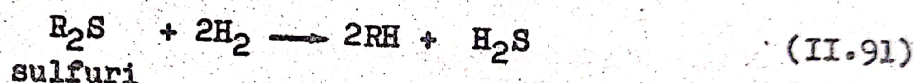
Chimismul hidrofinării cuprinde reacţii de hidrogenoliză a legăturilor C-O; C-S; C-N şi C-C; de hidrogenare a dublelor legături conjugate sau izolate şi de hidrogenare a ciclului aromatic.

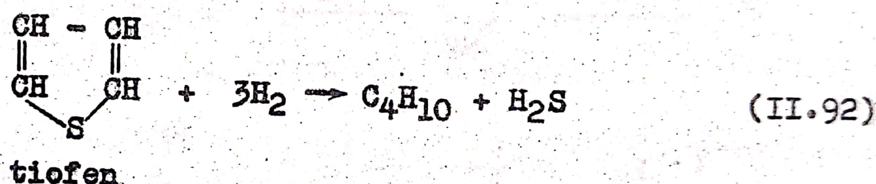
Principalele reacţii tipice ale unor compuşi cu sulf, azot şi oxigen sînt următoarele :

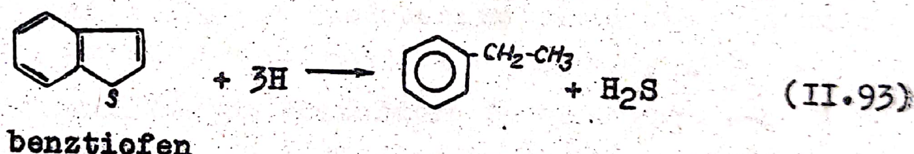
- Compuşi cu sulf:









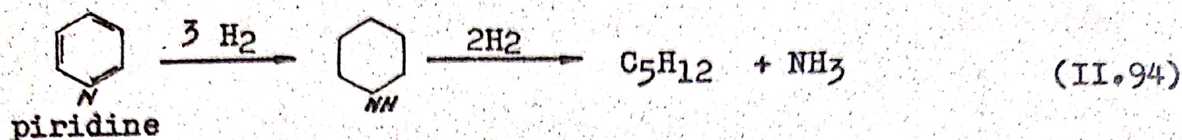


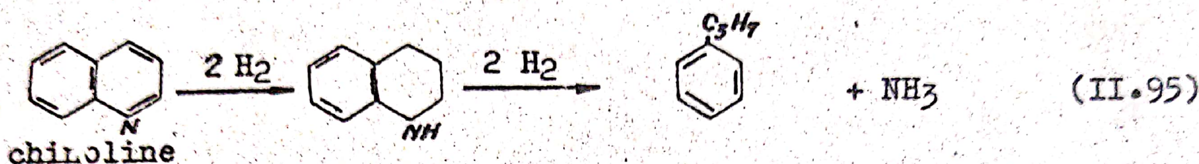
Fiind reacţii de hidrogenare, desulfurarea este exotermică, cu călduri de reacţie de ordinul a 20-60 Kcal/mol, deci procesul va fi favorizat de micşorarea temperaturii. Din studiile termodinamice efectuate s-a ajuns însă la concluzia că într-un domeniu foarte larg de temperaturi (25-600°C) reacţiile de desulfurare pot decurge practic complet, dacă hidrogenul este prezent în cantitate stoechiometrică.

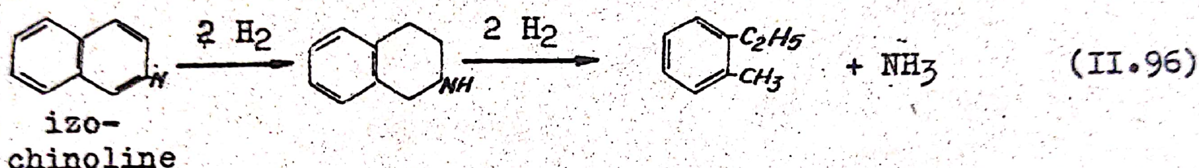
- Compuşi cu azot.

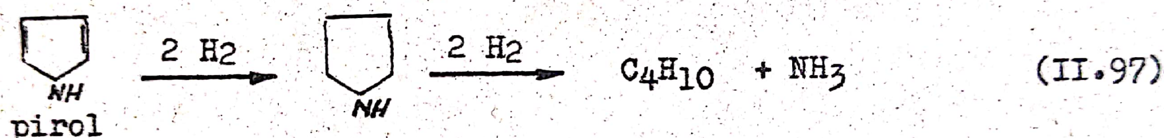
Deşi conţinutul de azot în fracţiunile petroliere este mult mai redus decît cel de sulf, eliminarea acestor compuşi este deosebit de importantă, în special, în cazul cînd acestea sînt folosite drept materii prime în procese catalitice. Hidrofinarea constituie cea mai eficientă metodă de îndepărtare a acestor compuşi.

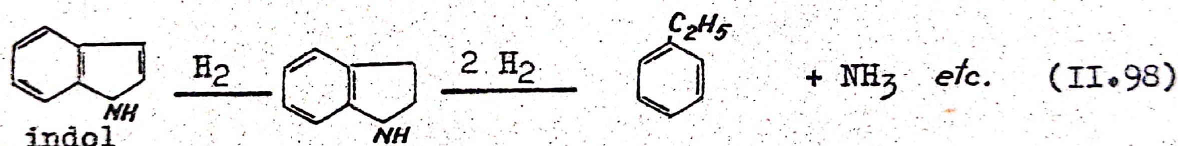
Reacţiile tipice de hidrogenaliză a principalilor compuşi cu azot sînt:







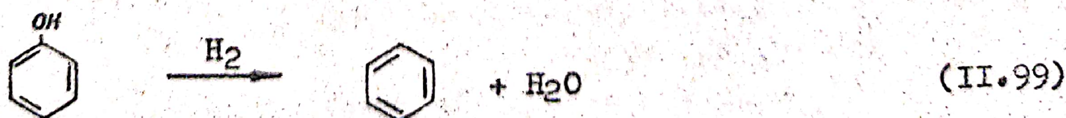


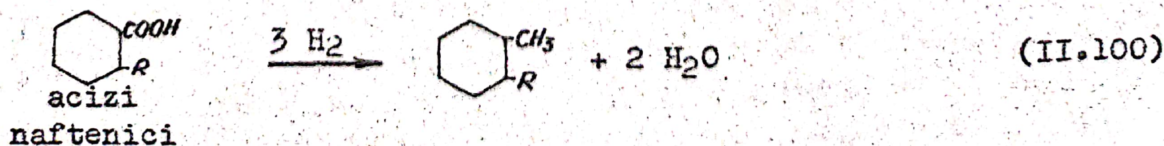


S-a constatat că eliminarea compuşilor cu azot este mai dificilă decît aceea a campuşilor cu sulf şi că prezenţa compuşilor cu azot influenţează defavorabil eliminarea compuşilor cu sulf, pe cînd prezenţa compuşilor cu sulf favorizează eliminarea compuşilor cu azot.

- Compuşii cu oxigen.

Prin ruperea legăturii C-O, compuşii respectivi sînt transformaţi, în general, în hidrocarbura corespunzătoare şi apă, de exemplu:





Compuşii fenolici şi acizii naftenici, afară de reacţia de hidrogenaliză a legăturii C-O, pot suferi reacţii de decarboxilare prin ruperea legăturii C-C vecinei grupei COOH sau OH.

Moleculele complexe (asfaltene şi răşini) ——→ hidrocarburi cu masă moleculară mai mică + H_2O (II.101)

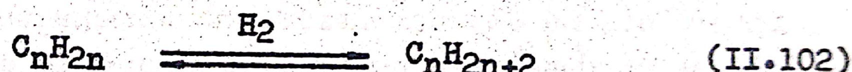
Reactivitatea compuşilor cu oxigenul este în general mai mare decît a compuşilor cu sulf şi azot, mai puţin reactive fiind răşinile şi asfaltenele.

-Compuşii organo-metalici.

Indepărtarea acestor compuşi constituie un obiectiv tot atît de important ca şi îndepărtarea compuşilor cu sulf şi azot, datorită caracterului lor de otrăvuri pentru procesele de reformare catalitică. Se îndepărtează depunîndu-se pe catalizator sub formă de combinaţii complexe.

-Hidrocarburile nesaturate

Prin hidrofinare se urmăreşte şi o saturare mai mult sau mai puţin avansată a hidrocarburilor nesaturate :



$$C_nH_{2n} \underset{}{\overset{H_2}{\rightleftharpoons}} C_nH_{2n+2} \qquad (II.102)$$

Conversia de echilibru este funcţie de structura hidrocarburii nesaturate, de temperatură şi de presiunea parţială a hidrogenului. In toate cazurile dialchenele conjugate sînt puternic hidrogenate, alchenele mai puţin hidrogenate, hidrogenaliza compuşilor cu sulf ocupînd o poziţie intermediară. In condiţiile practice de lucru, la o eliminare de 80% a sulfului dintr-un distilat de cracare, s-a hidrogenat sub 30% din olefine. S-a constatat, de asemenea, că prezenţa compuşilor cu sulf inhibă reacţia de hidrogenare a olefinelor şi că alchenele la rîndul lor, pot executa o acţiune de frînare a desulfurării, însă în mai mică măsură.

Explicaţia acestui fenomen constă în ocuparea preferenţială a centrelor active a catalizatorului de către combinaţiile cu sulf.

Există însă şi ipoteze că cele două tipuri de reacţii se desfăşoară pe centre active diferite, fapt care ar explica selectivităţile diferite ale unor catalizatori.

-Hidrocarburile aromatice.

Transformarea hidrocarburilor aromatice monociclice şi policiclice, prin hidrogenare parţială, este urmărită numai în

procesele de hidrotratare a motorinelor în scopul măririi cifrei cetanice și a uleiurilor în scopul ridicării indicelui de vîscozitate.

In condițiile obișnuite de hidrofinare hidrocarburile aromatice nu sînt afectate.

II.4.11.5.2. Factorii de hidrofinare.

Principalii factori care influențează hidrofinarea sînt: compoziția și proprietățile fizico-chimice ale fracțiunii petroliere, natura și caracteristicile catalizatorului, temperatura, presiunea, raportul hidrogen/hidrocarbură, viteza de volum și tipul de construcție a reactorului.

Catalizatorii de hidrofinare.

Dintre elementele catalitice de hidrogenare numai un număr restrîns pot fi utilizate în procesul de hidrofinare și anume: Co, Mo, Ni și W; catalizatorii consacrați în practică fiind pe bază de oxizi sau sulfuri de Co și Mo sau Ni și Mo pe suport de alumină activată.

Activitatea și selectivitatea catalizatorilor de hidrofinare depind de: cantitatea de componente active, de raportul dintre componentele active, de natura și caracteristicile suportului și de tehnologia de fabricație. In general, catalizatorii industriali de tip Co-Mo conțin 3-5% CoO și 11-15% MoO_3, ceea ce înseamnă un raport atomic cuprins între 0,4 și 0,8. Catalizatorii de tip Mo-Ni sînt mai puțin activi decît cei de Co-Mo.

Catalizatorii de hidrofinare sînt caracterizați printr-o durată mare de funcționare (1-8 ani) în condiții de exploatare normale. Pierderea activității, în timpul exploatării, se poate datora: otrăvirii permanente sau temporare, precum și degradării fizico-mecanice.

Otrăvirea permanentă depinde în mare măsură de elementele cu acțiune nocivă conținute în materia primă (Na, Ni, V).

Otrăvirea temporară constă în depunerea de cocs pe catalizator, otrăvirea lui putînd fi restabilită prin regenerare; totodată depunerea de cocs poate fi prevenită sau micșorată prin mărirea presiunii parțiale a hidrogenului în zona de reacție. Regenerarea catalizatorului se realizează prin oxidare în curent de aer diluat cu gaz inert, la temperaturi de 600-620°C, după o perioadă de funcționare de 4 luni pînă la 1 an.

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura.

Influenţează foarte mult desfăşurarea procesului de hidrofinare..

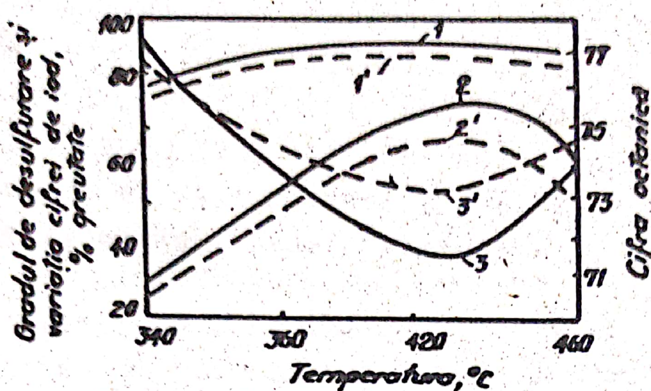


Fig.II.17. Influenţa temperaturii asupra calităţii benzinei de cracare catalitică hidrofinată. 1,1'-compuşi cu sulf 2,2'-hidrocarburi nesaturate; 3,3'-cifra octanică

——— Catalizator sulfură de Ni-W;
- - - - Catalizator Co-Mo.

Asigurarea selectivităţii procesului, cît şi protejarea catalizatorului impune conducerea procesului de hidrofinare la temperaturi de 300-425°C, în condiţii de reacţie pe cît posibil izoterme.

Presiunea influenţează nu numai echilibrul şi viteza reacţiilor, dar şi viteza de difuziune a reactanţilor în porii catalizatorilor, precum şi raportul vapori/lichid şi timpul de contact cu catalizatorul. Este raţional să se folosească la hidrofinare presiuni de 10-50 at în funcţie de materia primă, de catalizatorul utilizat şi de scopul urmărit în proces.

Raportul hidrogen/materie primă influenţează gradul de vaporizare a materiei prime şi presiunea parţială a hidrogenului. Creşterea acestui raport duce la o îndepărtare mai completă a compuşilor cu sulf, oxigen, azot, la saturarea alchenelor şi a hidrocarburilor aromatice.

In instalaţiile de hidrofinare nu se introduce hidrogen pur, ci se recirculă gaze cu un conţinut de 60-90% H_2; cantitatea de gaze recirculate variind în limite foarte largi : de la 100 m^3N/m^3 materie primă lichidă (pentru benzine hidrofinate uşor) pînă la 2.000 m^3N/m^3 pentru produse grele.

Viteza volumetrică variază, de asemenea, în limite mari: pentru produse uşoare se lucrează cu viteze volumetrice de 2-10 m^3/m^3h, iar pentru cele grele de 0,5-2 m^3/m^3h.

Consumul de hidrogen este funcţie de natura reacţiilor

Scanned with OKEN Scanner

din proces, fiind cuprins, în general, între 15-200 m^3N/m^3 materie primă lichidă.

II.4.11.5.3. Instalații industriale.

Hidrofinarea fracțiunilor petroliere este realizată în mai multe variante tehnologice, în funcție de calitatea materiei prime, cunoscute în tehnică sub diverse denumiri comerciale: Unifinig, Sulfining, Ultrafinig etc., dar care diferă puțin între ele din punct de vedere constructiv. In figura II.18 se prezintă schema de principiu a unei instalații de hidrofinare a benzinei:

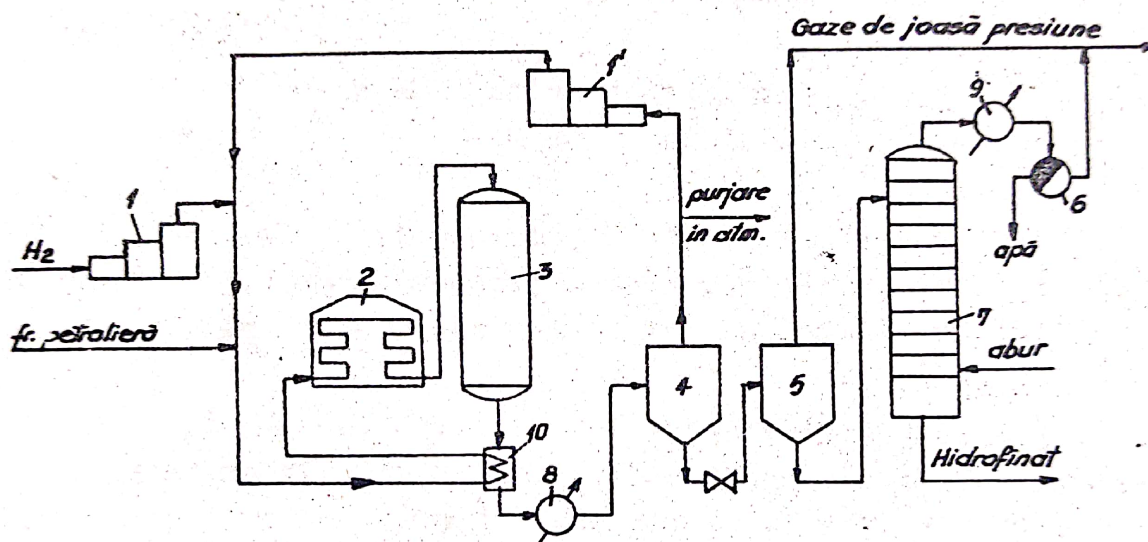


Fig.II.18 Schema tehnologic. a unei instalații de hidrofinare a benzinei.
1,1'-compresor; 2-cuptor tubular; 3-reactor; 4,5,6-separatoare; 7-coloană de rectificare (striper) ; 8,9-răcitoare; 10-schimbător de căldură.

II.4.11.5.4. Autohidrofinarea.

Autohidrofinarea este o variantă a procesului de hidrofinare ale cărei particularități constau în aceea că hidrogenul necesar reacțiilor de purificare se formează direct în proces prin dehidrogenarea cicloalcanilor prezenți în matria primă Procesul poate fi aplicat cu succes unei game largi de materii prime, de la benzine pînă la motorine cu punct final de fierbere 360°C și este folosit în cazul în care nu se dispune de gaze

bogate în hidrogen de la reformarea catalitică. In prezent, însă, scopul principal al autohidrofinării este desulfurarea distilatelor grele, din ţiţeiuri sulfuroase, cu un conţinut de sulf peste 1% greutate, în vederea lărgirii gamei de materii prime pentru obţinerea de combustibil Diesel.

Realizarea procesului, impune un regim tehnologic care să asigure un echilibru între hidrogenul produs prin reacţiile de dehidrogenare a cicloalacanilor şi cel consumat prin reacţiile de hidrogenoliză a compuşilor cu sulf. Alegerea acestui regim este dificilă, deoarece reacţiile de dehidrogenare sînt favorizate de temperaturi înalte şi presiuni joase, în timp ce hidrogenoliza necesită presiuni parţiale mari de hidrogen.

Pînă în prezent, pe plan mondial s-au pus în funcţiune patru instalaţii de autohidrofinare (în Anglia şi Franţa), utilizînd instalaţii cu strat fix de catalizator - oxizi de cobalt şi molibden, pe suport de alumină activată cu acid florhidric - cu următorul regim tehnologic: temperaturi de 400-430°C, presiuni 3,5-14 at, raport gaze materie primă de 300-400 m^3/m^3, viteză volumetrică 1-5 h^{-1}. Aceste condiţii asigură un grad de desulfurare de 60-90%, depinzînd de conţinutul în sulf al materiei prime.

In fig.II.19 este reprezentată schema unei instalaţii industriale de autohidrofinare.

II.4.11.6. Rafinarea prin extracţie cu solvenţi selectivi.

II.4.11.6.1. Generalităţi.

Procesul de extracţie lichid-lichid a fost aplicat pentru prima oară de Lazăr Edeleanu în scopul îmbunătăţirii calităţilor de ardere a lampantului, folosind drept solvent bioxidul de sulf lichid. Ulterior, procesul de extracţie cu solvenţi selectivi a fost extins, fiind aplicat în industrie în special pentru separarea unor clase de hidrocarburi (aromate, olefine, naftene sau alcani) care fierb în acelaşi interval de temperatură şi care prin alte procedee: rectificare, distilare azeotropă, cristalizare etc, nu se pot separa în condiţii economice.

Pentru studierea procesului de rafinare cu solvenţi selectivi se consideră că fracţiunea petrolieră este formată din două părţi, partea solubilă şi insolubilă (de exemplu hidrocarburi aromatice şi nearomatice) şi deci sistemul format de a-

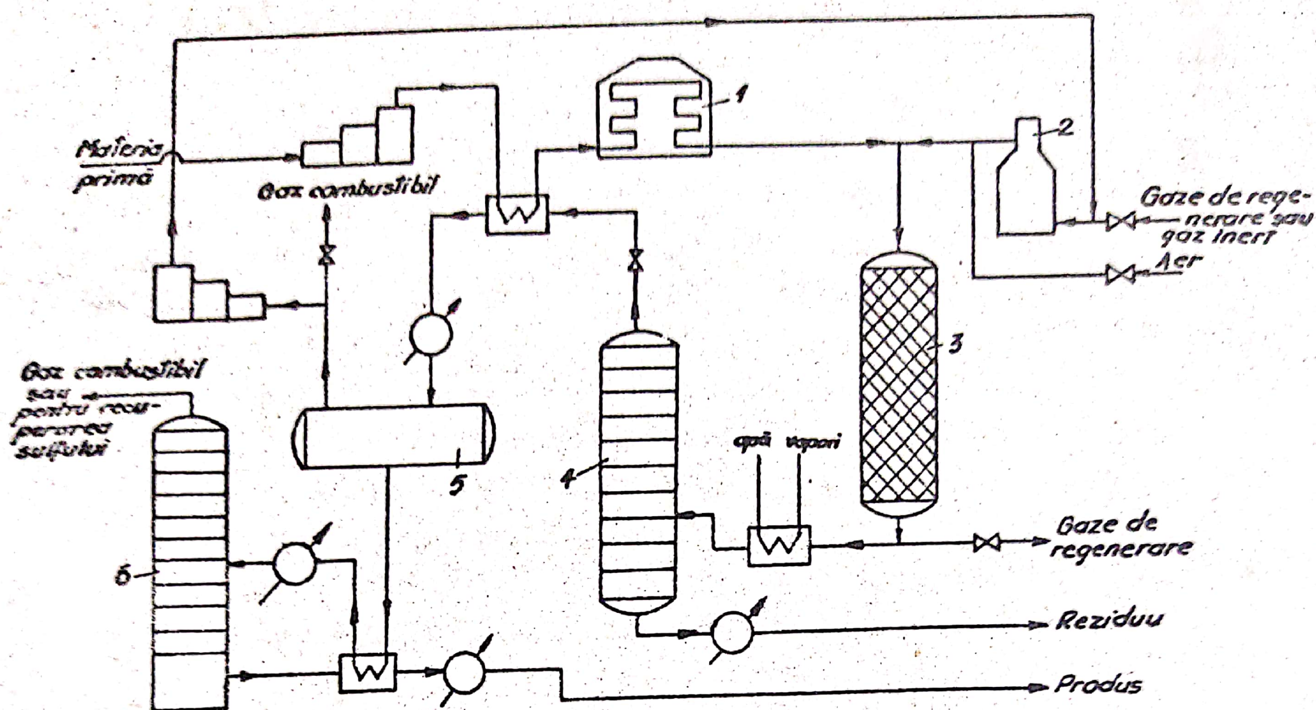


Fig.II.19 Schema unei instalaţii de autohidrofinare
1- cuptor tubular; 2- cuptor pentru gaze de recirculare; 3-reactor; 4-coloană de fracţionare; 5-rezervor; 6-coloană de stabilizare; 7-compresor pentru gaze de recirculare.

ceasta şi solvent poate fi reprezentat în diagrame termare (vezi partea I, p.310).

In funcţie de natura fracţiunii petroliere supusă rafinării, ca şi din consideraţii economice, în practica industrială se folosesc un număr mare de solvenţi dintre care cităm: bioxidul de sulf, furfurol, fenol, crezoli, chlorex (diclor-etil-eter), nitro-benzen, propan, metil-etil-cetonă, dietilenglicolul, N-metil pirolidona, dimetil-sulfoxidul, sulfolanul (bioxid de tetrahidrofuran), morfolina (tetrahidro 1,4-oxazină), N-formilamida etc.

In vederea modificării selectivităţii şi a coeficientului de distribuţie se utilizează uneori adausul unor cantităţi mici dintr-un al doilea component - denumit codizolvant - care formează cu solventul o soluţie omogenă. Codizolvantul cel mai des utilizat este apa, care se foloseşte în cazul multor solvenţi: fenol, furfurol, dietilenglicol, morfolină etc. Acest tip de

proces se numeşte uzual extracţie cu amestec de dizolvanţi.

In ultimul timp, pentru a se obţine produse cît mai pure s-a elaborat şi procesul de extracţie fracţionată, respectiv extracţia lichidă cu mai multe echilibre, în care se folosesç doi dizolvanţi diferiţi, relativ nemiscibili. Un astfel de procedeu, cunoscut în tehnică sub denumirea "Duo-sol" se aplică, în special, uleiurilor viscoase şi a celor reziduale folosind drept solvent un amestec de fenoli (30-50% fenol şi 50-70% crezoli) şi propan. Propanul dizolvă, de preferinţă, hidrocarburile parafinice, pe cînd fenolii dizolvă aromaticile polinucleare şi asfaltul; temperatura de lucru fiind de 40-60°C.

In practică, operaţia de extracţie se poate realiza în instalaţii care funcţionează după principiul echi-curent sau în contra-curent.

<u>Extracţia în acelaşi curent</u>, respectiv contactarea cu solvent proaspăt a rafinatelor formate în fiecare echilibru se aplică atunci cînd se urmăreşte numai obţinerea de rafinate pure, fără a interesa calitatea extractului.

<u>Extracţia în contracurent</u> este cea mai generală; se realizează în coloane şi implică introducerea solventului şi a fracţiunii petroliere la extremităţile extractorului. De multe ori însă, în vederea obţinerii unui extract cît mai concentrat, extracţia în contracurent utilizează reflux de extract la baza coloanei de extracţie; în acest caz fracţiunea petrolieră se introduce pe la mijlocul coloanei de extracţie.

Din punct de vedere al îndepărtării dizolvantului din soluţia de rafinat şi extract se întîlnesc următoarele trei cazuri:

a) <u>Solventul are punctul de fierbere mai scăzut decît al fracţiunii petroliere</u>: în acest caz solventul este îndepărtat pe la capul coloanelor de rectificare. Avantajul constă în îndepărtarea uşoară a solventului, iar dezavantajul este consumul mare de energie calorică, în cazul cînd raţia de dizolvant/fracţiune petrolieră este mare.

In unele cazuri îndepărtarea solventului se realizează prin distilare azeotropă.

b) <u>Solventul are punctul de fierbere mai ridicat decît al fracţiunii petroliere</u>; pe la capul coloanelor de rectificare se vor separa hidrocarburile conţinute în extract sau rafinat. Deoarece soluţia de rafinat conţine o proporţie mică de solvent, uneori acesta poate fi îndepărtat şi prin spălare cu apă. Consu-

mul de căldură necesar evaporării rafinatului şi extractului este relativ mic, dar îndepărtarea hidrocarburilor este mai dificilă din cauza diferenţei relativ mici dintre punctele de fierbere.

In acest caz trebuie realizată regenerarea periodică a solventului.

c) Punctul de fierbere al solventului este cuprins între limitele de distilare ale fracţiunii petroliere: în această situaţie se utilizează un alt solvent (nepolar) cu care se extrag hidrocarburile din soluţia de extract; de exemplu: în cazul utilizării ca solvent a bioxidului de sulf lichid, se utilizează ca dizolvant secundar o fracţiune de petrol parafinos, denumită uzual ulei de spălare.

Economicitatea procesului depinde în mare măsură de cantitatea de solvent de reextracţie necesară. De asemenea, trebuie ţinut seama şi de faptul că este necesară regenerarea periodică a solventului în care se face extracţia propriu-zisă.

Clasificarea şi studierea procedeelor de rafinare prin extracţie selectivă se poate face fie după natura solventului folosit, fie în funcţie de natura fracţiunii petroliere; în cele ce urmează ne vom referi pe scurt la cea de a doua variantă.

II.4.11.6.2. Solventarea benzinelor.

Se aplică în special benzinelor de reformare cu scopul de a separa fracţiuni cu cifră octanică ridicată, pentru benzină auto şi de aviaţie, şi pentru a obţine hidrocarburi aromatice pure.

Pînă în prezent, cei mai utilizaţi solvenţi fiind: bioxidul de sulf lichid, dietilen-glicolul (DEG), sulfolanul şi N-metil pirolidona (NMP), condiţiile de lucru şi gradul de recuperare a aromatelor sînt prezentate în tabelul II-19.

Intrucît solventarea cu dietilen-glicol este utilizată pe plan mondial în circa 50 instalaţii industriale, precum şi la noi în ţară, în fig. II.20 se prezintă schema tehnologică principială a acestui procedeu, deşi se pare că nu se va mai extinde în viitor fiind deja înlocuită parţial (chiar în cadrul aceleiaşi instalaţii) cu extracţia cu sulfolan sau cu N-metil pirolidonă. Alţi solvenţi care probabil vor avea o deosebită imporanţă în viitor sînt: formil-morfolina (procedeu elaborat de firma italiană SNAM-Progetti) monometil-formamida

(procedeul Mofex-RDG), dimetil-sulfoxidul şi carbonatul de metil

Tabelul II.19. Solventarea benzinelor de reformare catalitică

Condiţii de lucru	Proced. Edeleanu	Proced. Udex	Proced. Shele	Proced. Arosolvan
Solvent	SO_2 lichid	DEG	Sulfolan	NMP
Temperatura de extracţie, oC	- 30	150	100	20
Conţinut de apă în solvent, % greutate	-	6-15	0,5-1,5	10-20
Raţia de dizolvant, părţi greut.	3-5,3	16-20	5,5-6,5	5,5-6,0
Raţia de reflux, părţi greut.	-	0,8-1,0	0,1-0,2	0,[illegible]-0,9
Raţia de redizolvant, părţi greut.	0,5-0,9	-	-	-
Numărul de echilibre teoretice	3-5	6-8	10-12	20-30
Concentraţia aromatelor în extract (liber de solvent), % greut.	93-95	82-85	77-80	-
Recuperarea aromatelor:				
Global, %	96-98	95	97	>98
Benzen, %	95-98	98-99	99,9	>99
Toluen, %	98-99	97-98	98-99	98-99
Xileni, %	97-98	87-88	88-92	95-98

II.4.11.6.3. Solventarea fracţiunilor de petrol şi motorină.

Are drept scop principal obţinerea rafinatelor cu calităţi superioare de ardere; extractele pot servi drept componente pentru combustibili de tractoare şi ca materie primă pentru fabricarea negrului de fum. Solvenţii cei mai utilizaţi sînt: bioxidul de sulf şi furfurolul.

La extracţia cu bioxid de sulf lichid se lucrează la temperaturi cuprinse între -5 şi -15 °C şi cu raţii de solvent 1/1-2/1 (în greutate) în funcţie de natura fracţiunii supuse rafinării şi de calităţile urmărite ale froduselor finale. In majoritatea cazurilor coloanele de extracţie sînt prevăzute

Scanned with OKEN Scanner

cu material de umplutură, deşi în ultimul timp se folosesc şi extractoare cu discuri rotative. Indepărtarea solventului din rafinat şi extract se realizează în mai multe trepte (3-4) la presiuni diferite, în funcţie de recuperarea de căldură dorită.

Furfurolul este un bun solvent, în special, în cazul motorinelor provenite din ţiţeiuri parafinoase, la care rafinarea cu bioxid de sulf nu dă rezultate bune. Se lucrează la temperaturi de 40-100°C şi cu raţii de solvent de 0,7/1-1/1. Calitatea produselor finite este mult modificată de condiţiile de realizare a procesului; mărirea raţiei de solvent, a temperaturii şi a conţinutului de apă conduc la scăderea randamen-

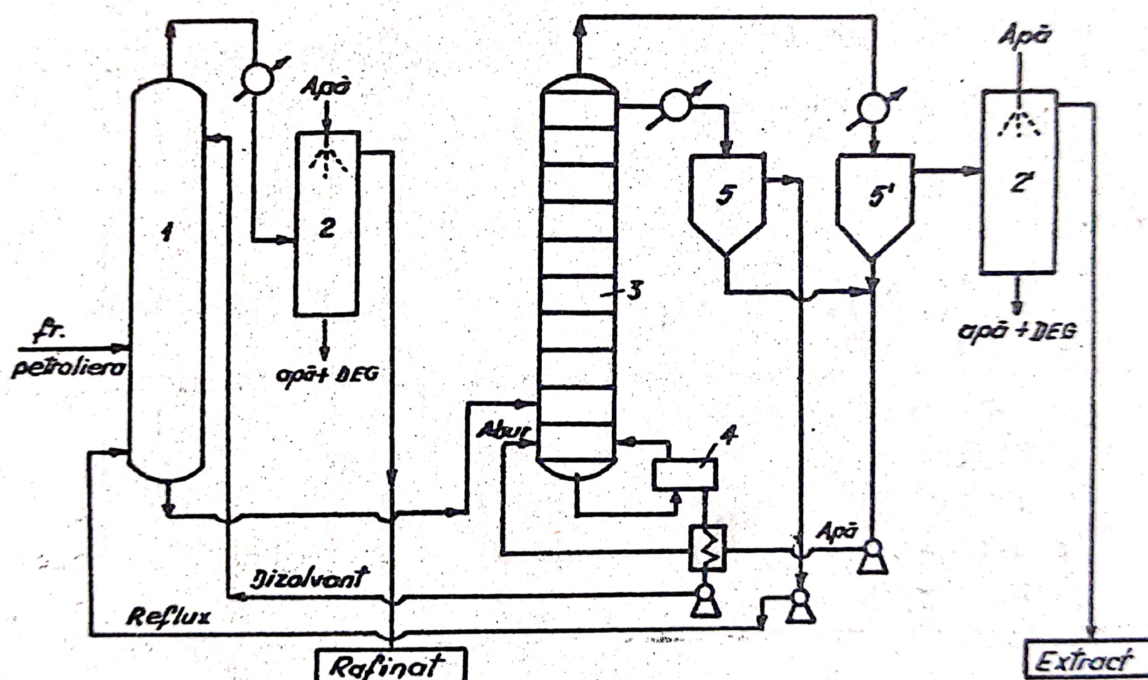


Fig.II.20. Schema tehnologică a unei instalaţii de extracţie cu DEG.
1- coloană de extracţie; 2,2'-coloane de spălare cu apă; 3-coloană pentru distilarea extrasului (striper); 4-fierbător; 5,5'-separatoare.

tului de rafinat şi a concentraţiei aromatelor în extract, duc totodată la ridicarea indicelui Diesel a rafinatului şi la mărirea gradului de recuperare a aromatelor (fig. II.21).

Intrucît, în ultimul timp, pe plan mondial s-a constatat o creştere a necesităţilor de naftalină - care în mod curent

Scanned with OKEN Scanner

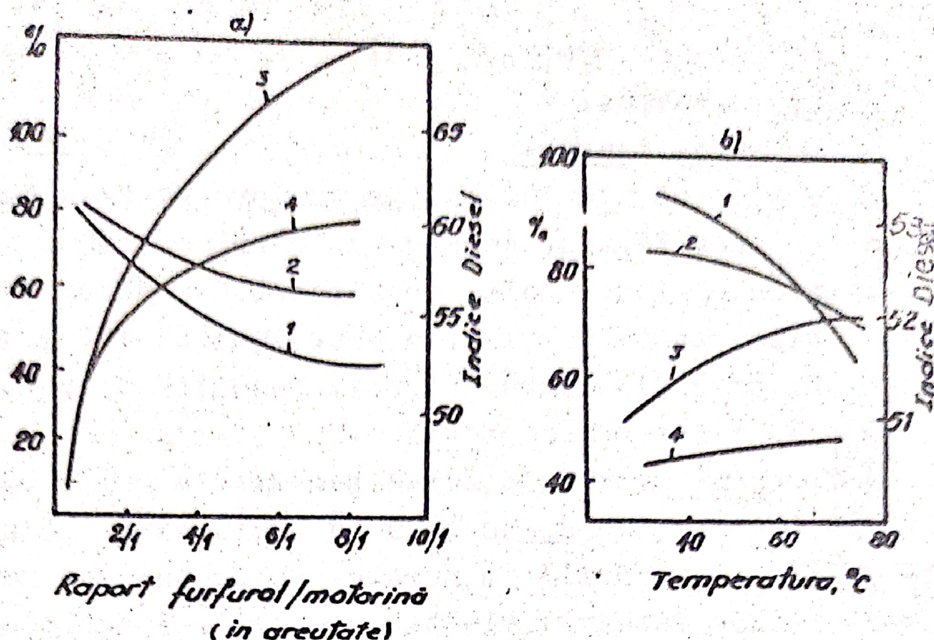


Fig.II.21 - Influenţa raţiei de solvent (a) şi a temperaturii (b) la rafinarea motorinei cu furfurol.
1-randament de rafinat; 2-hidrocarburi aromatice în extract; 3-indicele Diesel al rafinatului; 4-gradul de separare a aromatelor.

se produc prin prelucrarea gudronului rezultat la pirogenarea cărbunilor - s-au studiat şi posibilităţile de separare a unor concentrate aromatice biciclice din petrolul de cracare catalitică (limite de fierbere 200-300°C).

Separarea concentratelor alchil-naftalenice de alchilbenzeni reprezintă însă o operaţie dificilă din cauza selectivităţii reduse a solvenţilor cercetaţi. Cele mai bune rezultate, pînă în prezent, s-au obţinut folosind extracţia cu amestec de doi solvenţi: SO_2-n heptan. Problema se află încă în stadiul de cercetare, pe plan mondial existînd o singură instalaţie industrială de acest tip.

II.4.11.6.4. Solventarea uleiurilor.

Deşi pînă nu de mult, prin această operaţie se urmărea numai obţinerea unui rafinat cu calităţi superioare, astăzi şi extractele reprezintă produse valoroase putînd fi utilizate ca materii prime la fabricarea negrului de fum, a detergenţilor sau a plastifianţilor pentru cauciuc.

Rafinarea modernă a uleiurilor minerale şi a reziduurilor de la distilarea în vid a păcurii implică mai multe etape:

- dezasfaltizarea;

- solventarea propriu-zisă;
- deparafinarea.

a) Dezasfaltizarea.

A fost elaborată inițial pentru prelucrarea reziduurilor de la distilarea în vid. Aceste reziduuri conțin o cantitate apreciabilă de uleiuri grele, cu viscozitate mare, care sînt componente utile pentru fabricarea unor lubrefianți și care nu pot fi separați prin distilare întrucît necesită temperaturi înalte, ce conduc la descompuneri termice.

In prezent dezasfaltizarea s-a extins mult, această operație fiind practic indispensabilă la prelucrarea păcurii în vederea obținerii uleirilor minerale. Ea se bazează pe faptul că propanul lichid dizolvă selectiv uleiurile separîndu-le astfel de asfalt și de unele hidrocarburi policiclice. Operația se realizează la temperaturi de 50-60°C, presiuni de 20-50 at și cu rații de solvent de 1:4. Randamentul în ulei dezasfaltizat și calitatea acestuia pot varia în limite foarte largi, în funcție de natura materiei prime și de condițiile de lucru. Paralel cu dezasfaltizarea are loc și îndepărtarea compușilor cu sulf și azot (pînă la 66%) și cel de metale (cu aproximativ 90%). Soluția de ulei se supune apoi încălzirii la 125-160°C pentru îndepărtarea propanului și reîntoarcerea sa în circuit.

b) Solventarea.

Fracțiunile dezasfaltizate și uleiurile minerale brute rezultate la distilarea în vid se supun în continuare operației de rafinare cu solvenți selectivi cu scopul de a îndepărta hidrocarburile aromatice. Dintre diverșii solvenți cercetați cei mai utilizați sînt: furfurolul, fenolul, amestecul de propan, fenoli și crezoli precum și bioxidul de sulf lichid care este utilizat în special la solventarea unor uleiuri deschise la culoare (uleiuri albe).

In cele ce urmează ne vom referi, pe scurt, numai la rafinarea cu furfurol. Aceasta se realizează în coloane prevăzute cu talere perforate și material de umplutură format din inele ceramice; în ultimul timp, au început să fie utilizate și extractoare cu discuri rotative sau extractoare centrifugale. Proporția de furfurol este de 1,3-2 p (în greutatea) față de uleiurile ușoare și de 6 p în cazul uleiurilor reziduale grele. Temperatura la capul coloanei de extracție este de 90-110°C la rafinarea uleiurilor ușoare și de 130-145°C pentru cele grele,

iar temperatura la baza coloanei este cu 45°C mai mare decît cea de la vîrful acesteia. Prezența apei în furfurol, deși mărește selectivitatea procesului, micșorează sensibil puterea de dizolvare a solventului, ceea ce conduce la o înrăutățire a calității rafinatului. Recuperarea furfurolului din soluția de rafinat (conține 10-15% furfurol) și extract (80-90% furfurol) se face prin distilare și stripare cu abur (fig. II.22).

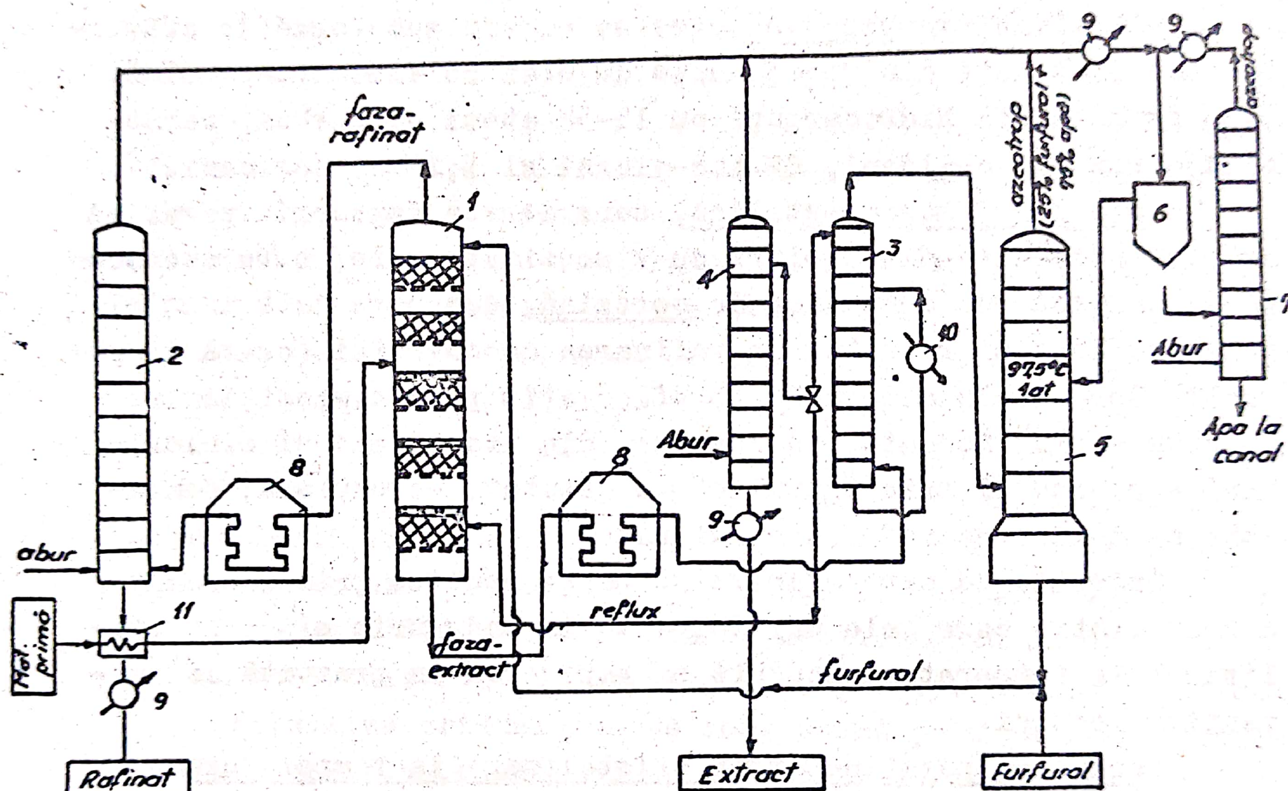


Fig.II.22 - Schema tehnologică a instalației de rafinare a uleiurilor cu furfurol.
1-coloană de extracție; 2-coloană pentru îndepărtarea furfurolului din rafinat; 3-coloană de separare pentru faza extras; 4-striper pentru extract; 5-dezhidrator pentru furfurol; 6-separator; 7-coloană pentru recuperarea furfurolului prin distilare azeotropă; 8-cuptoare tubulare; 9-răcitoare; 10-preîncălzitoare; 11-schimbătoare de căldură.

e) Deparafinarea.

Uleiurile obținute din țițeiuri parafinoase trebuie să fie supuse în continuare operației de deparafinare, pentru a le micșora temperatura de congelare și deci a permite curgerea uleiului la temperaturi scăzute.

Produsele care se separă la deparafinare pot fi împărțite în două categorii :

-Parafină propriu-zisă care se separă sub formă de cristale bine distincte din fracțiunile de ulei cu viscozitate mică; este formată din hidrocarburi cu 18-32 atomi de carbon, conținînd circa 90% n-alcani, 8% izo-alcani și 1,2% cicloalcani.

-Parafină microcristalină, considerată impropriu parafină amorfă, provenită din uleiuri cu viscozitate mare; este cunoscută în tehnică sub denumirea de cerezină, denumire dată inițial numai produsului rezultat la rafinarea ozocheritei (ceară de petrol). Cerezinele diferă de parafine atît prin compoziția lor chimică - sînt formate, în special, din izo-alcani și cicloalcani - precum și prin faptul că au greutate moleculară, densitate și indice de refracție mai mare.

Operația de deparafinare se poate realiza prin mai multe metode dintre care cele mai folosite în industrie sînt: cristalizarea la temperatură scăzută și separarea în prezență de solvenți selectivi.

Separarea parafinei prin cristalizare la temperatură scăzută.

Pentru ca uleiul parafinos să se poată prelucra ușor și bine prin cristalizare la temperatură scăzută și separare în filtre prese trebuie să îndeplinească două condiții:

- Uleiul trebuie să aibă o viscozitate mică, cuprinsă între 1,6-1,7°E la 50°C care să permită o filtrare rapidă.

- Cristalele de parafină să fie mari, bine formate, ca să nu astupe porii pînzelor filtrante.

Din aceste considerente, această metodă se poate aplica fracțiunilor ușoare de ulei parafinos, conducînd la obținerea de parafină. De cele mai multe ori fracțiunea uleioasă este răcită și filtrată în două trepte: prima între 15 și 0°C, iar a doua la temperaturi sub -18°C. Răcirea directă la temperatură scăzută conduce la formarea unui material foarte consistent care opune rezistență mare în circulație.

Uleiul rezultat la filtrare poate fi separat în mai multe

fracțiuni de diferite viscozități, iar parafina brută, obținută sub forma unor turte, este un amestec de parafină și ulei, de consistență moale pînă la solidă, în funcție de natura și proporția celor două componente.

Deparafinarea în prezență de dizolvanți.

Se aplică uleiurilor viscoase, la care cristalele de parafină nu se pot forma și separa ușor. Prin adăugarea unui solvent viscozitatea uleiului se reduce și deci formarea cristalelor de parafină și separare lor este favorizată. Solventul folosit trebuie să fie complet miscibil cu uleiul la temperatura de filtrare (sau centrifugare) și să nu dizolve cristalele de parafină Pentru deparafinarea uleiurilor se poate folosi fie un singur dizolvant (propanul, benzina, triclor-etena, diclor-etanul), în care caz sînt necesare temperaturi scăzute de cristalizare și separare, fie un amestec de dizolvanți care permit condiții mai moderate de lucru. Amestecul de dizolvanți este format din solventul propriu-zis (benzenul sau toluenul) și dintr-un antidizolvant (în special metil-etil-cetona). Metoda este mult utilizată în tehnică fiind cunoscută sub denumirea de deparafinare cu metil-etil-cetonă (MEC). Recent s-a elaborat și procedeul de deparafinare cu 1,2-diclor-etan și clorură de metilen, cunoscut sub denumirea "Di-me". Clorura de metilen este un dizolvant pentru ulei, iar 1,2-diclor-etanul un precipitant al parafinei.

Separarea cristalelor se realizează prin centrifugare la deparafinarea cu benzină și cu derivați clorurați și prin filtrare, folosind filtre rotative, la deparafinarea cu propan și cu MEC. Separarea solventului din soluția de ulei se realizează prin distilare în mai multe trepte și cînd condițiile o permit, în ultima treaptă prin stripare cu abur.

II4.11.6.5 Obținerea parafinei și a cerezinei comerciale.

După cum s-a văzut, la deparafinarea uleiurilor rezultă cantități importante de parafină brută, cunoscută sub denumirea de petrolatum sau gaci de aceea pînă în anul 1950 parafina se obținea numai ca subprodus la fabricarea uleiurilor minerale. Astăzi însă, parafina este atît de mult solicitată încît se obține ca produs principal; pentru aceasta se supun deparafinării fracțiuni petroliere corespunzătoare, care apoi sînt prelucrate prin cracare sau hidrocracare. Intrucît parafina brută conține cantități apreciabile de ulei pentru obținerea parafinei și a cerezinei comerciale este necesară, în continuare, operația de

dezuleiere şi rafinare.

Dezuleierea. Parafina rezultată prin filtrare în filtre prese se dezuleiază prin sudaţie. Această operaţie constă în încălzirea lentă a turtei de parafină (gaci) pînă la circa 50°C cînd uleiul şi parafinele cu punct de topire coborît se topesc uşor şi se pot separa prin scurgere. Această metodă se utilizează în ţara noastră la rafinăria din Cîmpina.

Cerezina avînd o capacitate de reţinere pentru ulei mult mai mare decît parafina, dezuleierea sa (uneori şi a unor categorii de parafine) se realizează numai în prezenţa dizolvanţilor. Procedeele cele mai răspîndite folosesc propanul lichid, amestecul de bioxid de sulf şi benzen sau MEC în amestec cu benzen şi toluen, de obicei în aceeaşi proporţie ca şi pentru deparafinarea uleiurilor.

De asemenea, pentru dezuleierea parafinei cu solvenţi pot fi utilizate aceleaşi instalaţii ca şi la deparafinarea uleiurilor. Prin această metodă se pot obţine cerezine cu un conţinut de ulei sub 0,5% şi parafine cu sub 0,1% ulei.

Rafinarea parafinei şi a cerezinei se realizează în majoritatea cazurilor, prin tratare cu pămînturi decolorante. Uneori, în prealabil, se face şi o tratare cu acid sulfuric concentrat, iar pentru neutralizare, în acest caz, se foloseşte carbonat de sodiu praf, care se amestecă cu pămîntul decolorant. In ultimul timp, a început să se utilizeze şi metoda de rafinare prin hidrofinare.

In funcţie de compoziţie şi gradul de rafinare utilizat, culoarea produselor obţinute variază de la alb transparant pînă la castaniu închis. Parafinele obţinute au un punct de topire între 40-60°C, iar cerezinele între 50-95°C. Se livrează sub formă de plăci sau bare de diferite dimensiuni , în greutate de maxim 10 Kg. Parafinele şi cerezinele sînt folosite la fabricarea cerurilor, lumînărilor, cerii de parchet, cremei de ghete, la impregnarea chibriturilor, la fabricarea hîrtiilor şi a ţesăturilor parafinate, ca material electroizolant, la căptuşirea vaselor cu acid fluorhidric, în industria chimică la fabricarea acizilor graşi etc.

II.4.11.7. Rafinarea prin adsorbţie.

Rafinarea prin adsorbţie constituie, în mod obişnuit, o completare a celorlalte metode de rafinare (rafinare chimică

sau cu solvenţi selectivi). Se aplică, în special, uleiurilor, parafinelor şi cerezinelor pentru a îndepărta produsele colorate sau a celor puţin stabile care ar putea conduce la colorarea acestor produse în timp. In trecut, s-a aplicat pe scară largă şi la rafinarea în fază de vapori a benzinelor de cracare termică.

Dintre adsorbanţii utilizaţi în mod curent, în practica industrială (vezi partea I, pag. 268) în rafinarea produselor petroliere se utilizează pămînturile decolorante şi bauxitele, la care capacitatea de adsorbţie scade în următoarea ordine: compuşi organici cu oxigen, azot şi sulf > hidrocarburi poliaromatice > diolefine > monoolefine > monoaromatice > naftenice > parafinice.

In practică, rafinarea pe această cale se poate realiza prin percolare sau prin contactare.

Percolarea este cea mai veche metodă de decolorare a uleiurilor, ea constă în trecerea acestuia printr-o coloană cu umplutură cu pămînt decolorant, fin măcinat (granulaţie 0,25-0,6 mm). Temperatura variază între 20-100°C în funcţie de viscozitatea uleiului şi de timpul necesar de contact. Purificarea este cu atît mai bună cu cît temperatura şi granulaţia adsorbantului este mai mică; totuşi, nu se pot folosi granulaţii prea fine deoarece conduc la necesitatea unor presiuni ridicate şi a unui debit scăzut. Indepărtarea particulelor de ulei reţinute între granulele pămîntului decolorant se realizează prin spălare cu benzină, iar regenerarea pămîntului uzat prin calcinare.

Rafinarea prin contactare constă în amestecarea uleiului cu cantitatea necesară de pămînt decolorant şi încălzirea amestecului la temperaturi cuprinse între 150-350°C, urmată de filtrare sau de separare prin distilare. In acest caz se utilizează un pămînt decolorant cu o granulaţie mult mai fină (0,07-0,1 mm). Eficienţa purificării depinde de temperatură, de proporţia şi activitatea pămîntului, de timpul de contact, de natura uleiurilor şi de metoda de rafinare utilizată în prealabil. In general, ridicarea temperaturii, mărirea raportului adsorbant/ulei şi a timpului de contact conduce la rezultate mai bune. Regenerarea pămîntului uzat, este o operaţie dificilă, practic nerentabilă prin metodele cunoscute. Recuperarea uleiului şi reactivarea pămîntului prin tratarea acestuia cu un amestec de alcool etilic şi benzen readuce pîmîntul la activitatea sa ini-

ţială, însă implică investiţii şi cheltuieli de exploatare mari.

In afară de metodele prezentate, în ultimii ani, s-au elaborat o serie de metode de rafinare selectivă folosind adsorbanţi sintetici - silicagel şi diverşi aluminosilicaţi - care permit o adevărată fracţionare a uleiului. Totodată, aceste metode, care se realizează de cele mai multe ori cu strat mobil de adsorbant, permit prelucrarea unui sortiment mai larg de ţiţeiuri în vederea obţinerii de uleiuri minerale cu calităţi superioare.

II.4.11.7.1. <u>Separarea n-alcanilor pe site moleculare</u>.

Separarea n-alcanilor din unele fracţiuni petroliere, cum sînt benzinele şi petrolurile, prezintă o importanţă deosebită întrucît pe de o parte conduc la obţinerea de materii prime pentru fabricarea detergenţilor biodegradabili şi a plastifianţilor, iar pe de altă parte la obţinerea de benzine cu cifră octanică mai ridicată (se măreşte conţinutul de izo-alcani, ciclani sau hidrocarburi aromatice alchilate) la combustibili pentru turboreactoare (cu punct de congelare scăzut) şi la dizolvanţi cu un conţinut mai ridicat de hidrocarburi aromatice.

Utilizarea sitelor moleculare tip 5 A, în acest scop, a condus la elaborarea mai multor procedee industriale - Isosiv, Molex, Parex etc - care diferă atît prin aparatura utilizată, cît şi prin modul de realizare a operaţiei de adsorbţie - desorbţie. Spre exemplu, în procedeul Parex (utilizat în RDG) fracţiunea petrolieră sub formă de vapori, antrenată de un gaz inert (H_2) este adsorbită pe site moleculare în prealabil saturate cu n-pentan (acesta fiind folosit şi ca desorbant). Gazul însoţitor (H_2), n-pentanul şi vaporii produsului deparafinat, rezultaţi la capul coloanei de adsorbţie, sînt trecuţi la separare; primele două componente fiind recirculate în instalaţie, iar fracţiunea deparafinată dirijată către secţia de finisare pentru utilizare industrială. Instalaţia este prevăzută cu patru coloane de adsorbţie-desorbţie, astfel în timp ce în primele două coloane are loc adsorbţia n-parafinelor, în ultimile două se realizează desorbţia. Amestecul de n-parafine şi desorbantul (n C_5-H_{12}) este, de asemenea, trecut la o coloană de distilare, pentru a separa n-parafinele şi a recupera n-pentanul care este reîntors în circuit.

Folosind hidrogenul drept gaz purtător, nu numai că se asigură o durată lungă de utilizare şi o activitate ridicată a sitei moleculare, dar se produce şi o conversie a hidrocarburi-

lor nesaturate în componenţi saturaţi, mărindu-se astfel randamentul în n-alcani.

In general, randamentul optim de separare este de circa 88%, iar cel maxim de 90%. Amestecul de n-alcani separat conţinînd hidrocarburile $C_{10}-C_{13}$ şi $C_{14}-C_{18}$ şi avînd o puritate de 95-98%, poate fi utilizat cu succes în fabricarea detergenţilor.

II.4.11.8. Rafinarea prin cristalizare aductivă.

Descoperirea unor noi clase de compuşi, cunoscute sub numele de "aducţi" şi "clatraţi" care provin din abilitatea unui component denumit "oaspete" de a se include în spaţiul liber al structurii cristaline a altui component, denumit "gazdă", în momentul formării complecsului respectiv, a constituit obiectul a numeroase cercetări, în sprecial după 1950 cînd s-au întrevăzut largi posibilităţi de utilizarea lor în practică.

Aducţii sînt compuşi la care componentul gazdă formează goluri de tip canal, iar clatraţii se caracterizează prin faptul că spaţiul disponibil pentru incluziune se aseamănă cu o cavitate.

Studiile cu raze X au indicat că între componentul oaspete şi gazdă forţele de legătură sînt de tipul legăturii de hidrogen şi forţe Van der Waals; legăturile de tip ionic sau covalent nu participă la formarea acestor compuşi, deci putem considera că produsele formate sînt solide cristaline, stabile în anumite condiţii de temperatură, rezultate prin combinarea moleculelor unite spaţial, fără afectarea sistemelor de legături ale componentelor.

Avînd în vedere uşurinţa formării şi a descompunerii unor astfel de compuşi ca şi selectivitatea lor, de exemplu: ureea avînd diametrul interior al canalului de 5-5,5 A° formează de preferinţă aducţi cu molecule cu catenă lineară (n-alcani); tioureea cu diametrul canalului de 6,4-7,4 A° va include preferenţial izo-alcani şi cicloalcani; cianurile şi sulfocianurile bazice de nichel formează clatraţi cu hidrocarburile aromatice etc, ambele clase de compuşi au început să-şi găsească o largă aplicare în procesele de separare şi de analiză a fracţiunilor petroliere. Pînă în prezent, însă, la scară industrială, s-a extins numai cristalizarea aductivă cu uree, care se utilizează în diverse scopuri:

- Pentru mărirea cifrei octanice a benzinelor prin separarea n-alcanilor;

- Pentru micşorarea punctelor de congelare a unor uleiuri Diesel şi a lubrefianţilor, prin formarea aducţilor cu ureea a hidrocarburilor uşor cristalizabile.

- La separarea şi fracţionarea unor amestecuri complexe de parafine, utilizate ca materii prime în industria petrochimică (detergenţi, plastifianţi, etc).

In general, procesul de cristalizare aductivă în prezenţa ureei este favorizat de creşterea lanţului parafinic linear; în condiţii obişnuite de lucru formarea aducţilor fiind realizabilă în intervalul C_6-C_{50}. Aducţia n-alcanilor cu un număr mai mic de atomi de carbon are loc numai la temperaturi scăzute (-78°C) şi totodată aducţii formaţi nu sînt stabili la temperatura obişnuită. De asemenea, formarea aducţilor cu n-alcanii C_6-C_{12} se realizează cu randamente mai mici şi sînt mai puţin stabili. Uneori, pentru a favoriza formarea aductului este necesară adăugarea unor cantităţi mici de alcool metilic, metil-etil-cetonă, n-decan etc, care joacă rol de promotor sau activator. Rolul promotorilor în procesul de cristalizare aductivă nu este bine cunoscut, se afirmă că activatorii-solvenţi curăţă suprafaţa cristalului de uree de inhibitor şi permit astfel pătrunderea catenei parafinice în reţeaua cristalină a ureei cu formarea aductului.

Cristalizarea aductivă cu uree se poate realiza prin următoarele procedee:

a) Contactarea fracţiunii petroliere cu soluţie saturată de uree în prezenţa unui solvent cum ar fi: clorura de metilen, metanol, metil-etil-cetonă, metil-izobutil-cetonă, amestec de toluen şi metil-etil-cetonă etc.

b) Tratarea fracţiunii petroliere cu uree solidă.

c) Percolarea fracţiunii petroliere printr-un pat fix de cristale de uree depusă pe un suport inert.

Descompunerea aducţilor formaţi poate fi efectuată prin:

a) Tratare cu dizolvanţi (apă-abur) la temperatura de 60-70°C, cînd se separă concentratul parafinos şi o soluţie diluată de uree, ce pot fi separate pe baza diferenţei de densitate. Descompunerea aducţilor este uşurată prin folosirea alcoolilor sau a soluţiilor diluate de acid clorhidric.

b) Extracţia cu solvenţi nepolari care dizolvă n-parafi-

nele şi lasă ureea solidă; metoda este puţin utilizată în practică prezentînd pericolul blocării aparaturii.

c) Descompunerea termică, se aplică numai la compuşii organici cu tensiuni mari de vapori.

In fig. II.23 se prezintă schema tehnologică a unuia din cele mai răspîndite procedee de acest fel, elaborat de firma Edeleanu (RFG) care se poate aplica la majoritatea tipurilor de distilate petroliere. Acest procedeu implică patru etape principale: formarea aductului, separarea, descompunerea şi recuperarea ureei şi a solventului, efectuate în sistem continuu. Fracţiunea petrolieră, diluantul (CH_2Cl_2) şi soluţia apoasă de uree (saturată la temperatura de 70°C) în volume egale, sînt amestecate energic într-un vas de reacţie (1).

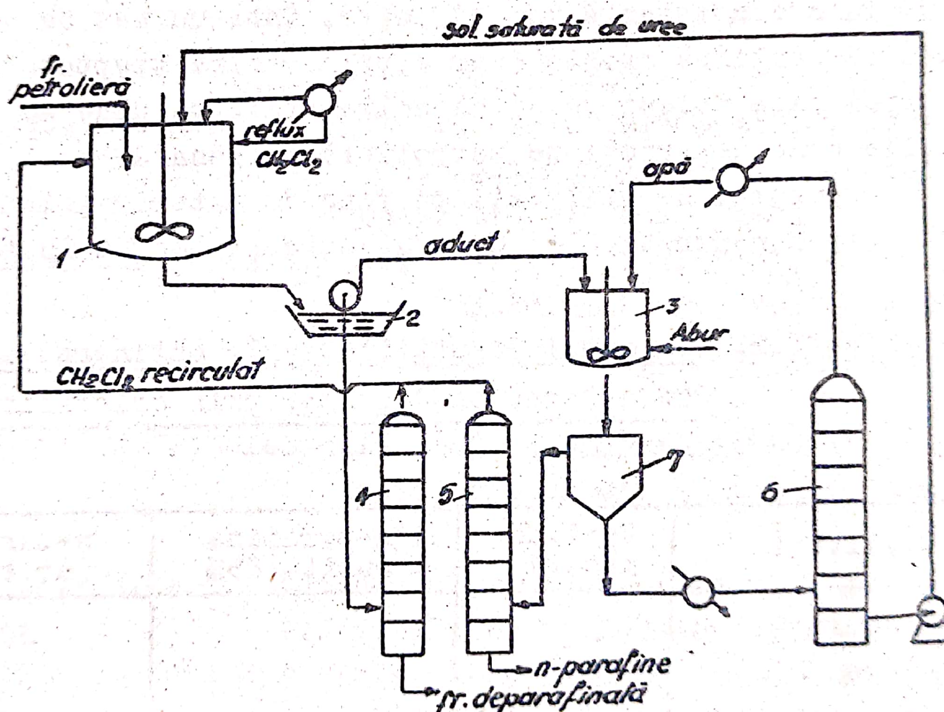


Fig.II.23 Schema instalaţiei de deparafinare a fracţiunilor petroliere prin cristalizare aductivă.

Căldura degajată în timpul procesului de formare a aductului produce fierberea solventului (CH_2Cl_2), vaporii sînt condensaţi şi lichidul reîntors în reactor sub formă de reflux, în acest fel în reactor se menţine temperatura optimă de 35-45°C. Din

reactor, produsele sînt trecute la filtrare (2); soluţia formată din fracţiunea petrolieră deparafinată şi dizolvant (CH_2Cl_2) este trecută la coloana de recuperare a solventului (4), iar aductul de la filtru se spală cu solvent (pentru separarea picăturilor antrenate) şi apoi este introdus în vasul de descompunere (3) unde se tratează cu abur direct, temperatura ridicîndu-se la 75°C. Concentratul parafinos format, după separare prin decantare (7) de soluţia apoasă de uree, este trecut în coloana (5) pentru separarea solventului, iar faza apoasă este concentrată prin distilare (6). Soluţia concentrată de uree, completată cu cantitatea necesară, este reîntoarsă în circuit.

In cazul cînd principalul obiectiv este acela de a se obţine n-parafine cu puritate ridicată, folosite la fabricarea detergenţilor, aductul obţinut în prima fază de filtrare este adus la o consistenţă mai ridicată, într-un vas de amestecare, unde se continuă cristalizarea prin răcire treptată la 15-25°C şi apoi este trecut pe un al doilea filtru, unde se separă ultimile urme de fracţiune petrolieră antrenată.

Consumul de utilităţi pe tona de materie primă pentru producerea n-parafinelor C_{12}-C_{22} este prezentat în tabelul II.20.

Tab.II.20 Consumul de utilităţi, la obţinerea unei tone de n-parafine C_{12}-C_{22}, prin cristalizare aductivă.

Utilităţi	Unit.de măsură	n-parafine purit. 85%	n-parafine purit. 95%
abur	Kg	650	800
uree	"	2	2
solvent	"	2	2
apă de răcire	m^3	30	40
energie electrică	Kwh	15	20

Metoda de deparafinare a produselor petroliere prin cristalizare aductivă prezintă avantajul că operaţia se poate efectua la temperaturi convenabile şi că nu necesită îndepărtarea compuşilor cu sulf şi azot din produsul petrolier, însă prezintă marele dezavantaj că necesită manipularea unor cantităţi mari de substanţe (în compoziţia aductului intră 3,5 p (în gre-

utate uree față de hidrocarburi) și deci o aparatură voluminoasă, respectiv investiții mari. Totodată, în faza actuală de cercetare, metoda de deparafinare prin cristalizare aductivă nu poate fi aplicată uleiurilor foarte viscoase, întrucît în acest caz se încetinește viteza de reacție și este îngreuiată separarea fazelor. De aceea, în prezent metoda de cristalizare aductivă este utilizată în unele țări (URSS, SUA, RFG, China, Japonia etc) ca o completare a metodei de rafinare cu solvenți selectivi în cazul obținerii de uleiuri fluide cu puncte de congelare foarte joase (sub -40°C), folosite în climate reci și pentru obținerea de n-parafine utilizate ca materii prime în industria petrochimică; și la noi în țară se fac studii intense pentru introducerea acestei metode în practica industrială.

BIBLIOGRAFIE

1. Ababi V., Mihăilă Gh. - Manual de lucrări practice de Tehnologie chimică generală; p.I-a,p.IV-a; Univ."Al. I. Cuza", Iași.
2. Alexander S.H., Shurden J.D. - Progrese în prelucrarea țițeiului. Ed.tehnică, București, 1966.
3. Bondarenko B.I. - Instalații de cracare catalitică. Ed.tehnică, București, 1960.
4. Cernojukov N.J.,Obreadcikov S.N. - Chimia țițeiului și a gazelor din țiței. Ed.tehnică,București 1951.
5. Cernojukov N.J. - Tehnologhia pererabotki nefti i gaza, Izdatelstvo himia.Moscva, 1966,vol.3.
6. Creangă C. - Curs de chimia țițeiului. Ed.didactică și pedagogică, București 1961.
7. Drimuș I., Spiliadis A., Stoica R. - Procese fundamentale în industria organică de sinteză. Ed.tehnică,București, 1962,pag.350-355.
8. Feyer S., Precup I. - Aditivi pentru uleiuri minerale. Ed.tehnică, București, 1964.
9. Florescu M. - Industria chimică și petrochimică din România. Ed.tehnică, București, 1972,pag.10, 131-148.
10. Heinglein F.A. - Chemical Technology. Pergamon Press, London, 1969, pag.572-578.
11. Iovu M. - Industrii chimice. Ed.didactică și pedagogică, București, 1972, pag.165-200.

12. Kirk E.R., Othmer E.D. - Encyclopedia of chemical tehnology. The interscience encyclopedia, Inc. New-York, 1953, vol.10, pag.88-227.

13. Moukhenov P.I., Kouznetov A.D., ş.a. - Technologie chimique générale. Edit.Ecole supérieure , Moscou, 1969, pag. 435-459.

14. Nenițescu C.D. - Chimie organică. Ed.didactică și pedagogică, București, 1973, vol.I, pag.408-412.

15. Nicolescu I.V., Ababi V., Kulcsar C. - Tehnologie chimică generală. Ed.tehnică, București,1960, pag. 227 - 298.

16. Popa A., Corlățeanu E. - Tehnologie chimică generală,Partea I-a, Centru de multiplicare.Univ. "Al.I.Cuza" Iași, 1975.

17. Rașeev S., Ionescu C. - Reformare catalitică. Ed.tehnică, București, 1962.

18. Rașeev S. - Procese distructive în prelucrarea țițeiului. Ed.tehnică, București, 1964.

19. Rădulescu Gh.A. - Proprietățile țițeiurilor românești.Ed. Academiei RPR, 1961.

20. Rădulescu Gh.A. - Fabricarea uleiurilor lubrifiante. Ed. tehnică, București, 1965.

21. Scondac I., Boroş M. - Tehnologia proceselor chimice-Industria petrolieră și petrochimică.Lit. Univ.din Craiova, 1973, pag.3-78.

22. Shreve N.R. - Chemical Engineering Series.Mc.Graw-Hill, Book-company, Third Edition,London, 1967, pag.738-777.

23. Stephenson M.P. - Introduction to the Chemical Process Industries.Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1966, pag.179-200.

24. Tunescu R.C. - Tehnologia țițeiului.Ed.didactică și pedagogică, București,vol.I,1962.

25. Volfkovici I.S., Egorov A.P.,Epștein A.D.-Tehnologie chimică generală.Ed.didactică,București, 1955,vol.I,pag.211-248.

26. Welther E., Ionescu C.,Ionescu-Fayer S., Trujanschi-Ghionea E. - Hidrofinare și hidrocracare.Ed. tehnică, București, 1967.

27. Winnacker K., Weingaetner - Tehnologie chimică organică. Ed. tehnică, Bucureşti, 1958, pag. 289-396.

28. Wiseman P. - Au Introduction to Industrial Organic Chemistry, Applied Science Publisheres LTD - London, 1972, pag. 27-60.

29. C.D.I.C.P. - Scheme petrochimice moderne, 1968, partea I-a, pag. 40-44; partea II-a, pag. 84-88.

30. x x x Manualul inginerului chimist, vol. V, Ed. tehnică, Bucureşti, 1957, pag. 416-546.

31. x x x Lexiconul tehnic român. Ed. tehnică, Bucureşti, 1965, vol. 17, pag. 199-209.

32. x x x Anuarul statistic R.S.R. - Direcţia centrală de statistică, Bucureşti, 1974.

33. x x x Revista de chimie, 26, 1975, p. 514, 644, 707, 792, 802.

34. x x x Revista de chimie, 27, 1976, p. 67, 90.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL III

CHIMIZAREA GAZULUI METAN

III.1 Generalităţi.

Tara noastră este una din cele mai bogate ţări din lume în zăcăminte de gaze naturale, situîndu-se pe locul patru în producţia mondială, după SUA, URSS şi Canada.

Existenţa gazului metan a fost sesizată cu mulţi ani înainte, menţionîndu-se existenţa "focurilor vii" în diferite centre ale ţării. Insemnări din anul 1672 arată că în Transilvania s-au făcut unele încercări de captare a metanului, dar care au rămas fără rezultat. Exploatarea primului zăcămînt de gaz metan a început în anul 1908 cînd s-au făcut primele sonde la Sărmăşel; s-a reuşit să se aprecieze rezervele zăcămîntului şi proprietăţile calorice ale metanului. In acelaşi an au început exploatările la Zău de Cîmpie, Şincai, Saroş şi Copşa Mică, iar în 1909 metanul este folosit pentru alimentarea localităţii Bazna.

Cercetările geochimice şi chimice au dus la concluzia că metanul este de origine organică şi s-a format prin transformarea chimică a unor substanţe predominant vegetale. Se apreciază că regiunile bogate în metan au fost regiuni de sedimentare a unor cantităţi importante de vegetaţie acvatică, supuse apoi unor procese chimice anaerobe. Cele mai favorabile condiţii de formare a metanului în roci sedimentare au existat în zona domurilor din partea centrală a Podişului Transilvaniei.

In funcţie de evoluţia exploatării şi poziţia geografică a sondei, aria Podişului Transilvaniei a fost împărţită în patru zone:

- zona de nord: Sărmăşel, Zău de Cîmpie, Şincai şi Puini dintre care ultimul dom a fost valorificat după 1944;
- zona centrală: Saroş, Nou Sesesc, Cetatea de Baltă, Deleni, Bazna şi Copşa Mică;
- Zona de est care cuprinde domurile Nadeş, Sîngeorgiu

de Pădure, Cristuru Secuiesc, Miercurea Nirajului, Teleac, Dumbrăvioara și Corunca;

- zona de sud, cu un singur dom productiv și anume cel de la Ilimbav.

In prezent metanul a fost descoperit în cantități mai mici în Vestul Podișului Moldovei, în unele zone din Subcarpații Munteniei și din Cîmpia Română (Gura Suții, Mănești, Vlădeni, Mărgineni, Videle, Urziceni, Balta Albă etc) și în împrejurimile Craiovei.

Producția de metan din țara noastră a început de la cantități foarte mici în anul 1913 și anume 113.000 m^3, crește la 20 mil.m^3 în 1914 și ajunge la 266 mil.m^3 în anul 1927; captarea cunoscînd cel mai înalt ritm de creștere în anii construcției socialiste (Tab.III.1).

Tab.III.1 Producția de gaz metan din R.S.România

Anul	Producția milioane,mc	Anul	Producția miliarde,mc
1913	0,113	1950	3,350
1914	20,000	1960	10,330
1918	71,000	1965	17,452
1927	266,000	1970	20,000
1939	348,000	1974	24,217
1948	1200,000	prevederi 1980	26,000

Pe teritoriul țării noastre există o rețea de conducte care înlesnesc transportul metanului. Astfel, dacă în anul 1938 metanul se distribuia în partea centrală a Transilvaniei printr-o conductă în lungime totală de 182 km, în 1974 lungimea conductelor de distribuție a depășit 6525 Km, fiind folosit în 41o localități din majoritatea absolută a județelor. S-au construit și unele conducte magistrale: magistrala de est, magistrala de nord și magistrala de vest.

Ca materie primă, gazul metan din țara noastră prezintă avantajul că are compoziție de obicei invariabilă și puritate ridicată (98-99% CH_4, 0,2-0,8% N_2, 0,8-0,9% O_2 și 0,001% He), ceea ce permite o prelucrare chimică directă, fără prelucrare prealabilă de separare și purificare; necesită investiții mici pentru instalații și nu impune cheltuieli pentru depozitare.

Scanned with OKEN Scanner

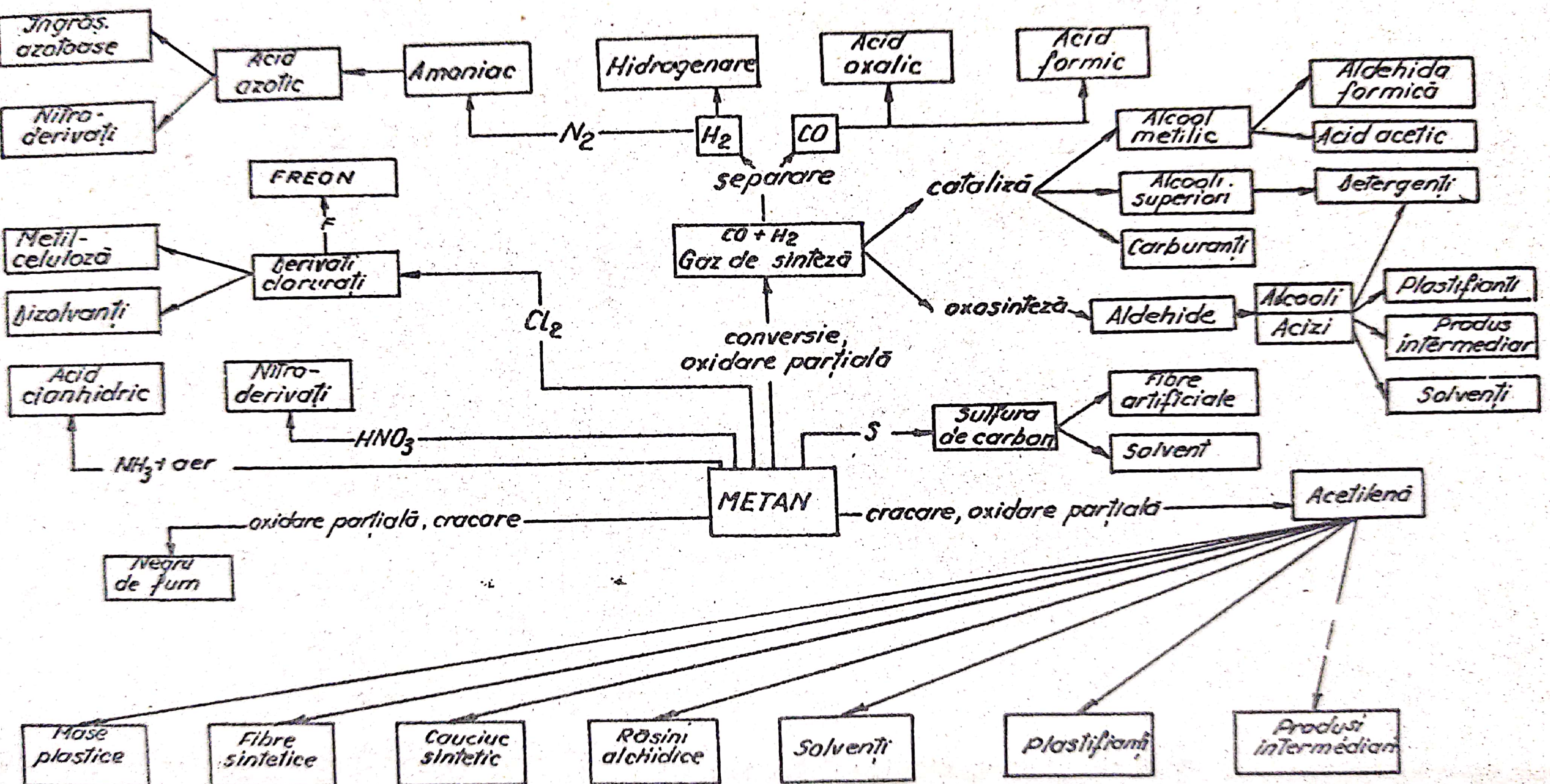


Fig. III.1 Produse obținute prin chimizarea gazului metan .

Scanned with OKEN Scanner

Tab.III.2 Caracteristicile negrului de fum obținut din metan

Procedeul de fabricație	Tipul de negru de fum	Caracteristicile negrului de fum										
		Diametrul mediu al particulelor, Å	Supraf. specifică, m^2/g	Compoz. elementară			Materii volatile % greut.	Cenușa %	pentru prelucrare cauciuc		pentru lacuri, vopsele emailuri	
				C	H_2	O_2			Rezist. la rupere, Kg/cm^2	Alungirea relativă, %	Culoarea gr.Cabot	Puterea de colorare relativă
I. Procedeul canalelor	1. pentru vopsele și emailuri	290	86,6	88,61	0,86	10,53	7-14	urme	-	-	74	400
	2. pentru cauciuc	300	100,6	93,3	0,60	3,5	5- 6	urme	160-170	600-700	80	370
II. Procedeul furnalelor lungi	1. conductiv	515	53,5	99,0	0,60	0,40	0,9	0,60	-	-	-	350
	2. dispersat	350	87	99,54	0,34	0,12	1,4	0,60	-	-	92	290
	3. semiactiv	615	44,5	99,2	0,55	0,40	0,9	0,60	100-110	550-700	102	206
III. Procedeul furnalelor scurte	1. semiactiv	-	20,5	99,0	0,23	0,27	0,78	0,02	95-105	700-800	102	206

Scanned with OKEN Scanner

Inainte de cel de al doilea război mondial, metanul era folosit drept combustibil în cîteva uzine mici din Transilvania, iar în industria chimică doar pentru obținerea negrului de fum (la Copșa Mică) și a cîtorva derivați (la Mediaș și Tîrnăveni).

In prezent, din metan se obține o gamă largă de produse (fig.III.1), iar pentru viitor se prevede o gospodărire mai judicioasă a rezervelor de metan, prin dirijarea în cea mai mare parte a acestora, spre industria chimică.

III.2. Negrul de fum.

III.2.1. Compoziție, proprietăți, clasificare.

Valorificarea metanului în negru de fum este una din cele mai vechi, dar totodată și mai neeconomice metode de chimizare, de aceea în prezent, s-a trecut la obținerea sa din metan în amestec cu fracțiuni petroliere sau fracțiuni uleioase antracenice.

Negru de fum se prezintă sub formă de pulbere foarte fină, cu un conținut de 88-99 % C; 1-5 % umiditate; 0,14-11 % materii volatile și maximum 0,7 % cenușă. Prima caracteristică distinctivă a diverselor tipuri de negru de fum o constituie metoda de fabricare (tab. III.2). In general, orice sort de negru de fum este caracterizat de 4 proprietăți esențiale și anume : dimensiunea particulelor, structura , suprafața specifică și condiția de suprafață. Teoretic aceste 4 caracteristici permit realizarea unui număr infinit de combinații și în consecință, de sorturi de negru de fum. In mod curent se folosesc circa 9 sorturi diferite între ele prin dimensiunea particulelor (tab. III.3)

Tab. III.3. Clasificarea negrului de fum.

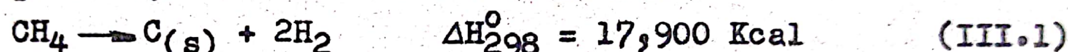
Tipul	Dimensiunea particulelor, A°
EPC (S 300) Essy Processing channel	150 - 200
SAT (N 110) Super Abrasion Furnace	200
ISAF (N 220) Intermediate Super Abrasion Furnace	220- 280
HAF (N 330) High Abrasion Furnace	280 - 350
FEF (N 550) Fast Extruding Furnace	500 - 600
GPF (N 660) General Purpase Furnace	600 - 650
SRF (N 770) Semi Reinfarcing Furnace	650 - 900
FT (N 880) Fine Thermal	1500 -2000
MT (N 990) Medium Thermal	3000 -4500

Mai mult de 95 % din producția mondială de negru de fum este utilizată în industria de prelucrare a cauciucului (proprietățile fizice a diverselor sorturi fabricate în R.S.România sînt prezentate în tab. III.4) restul fiind consumat într-o varietate mare de domenii dintre care cele mai importante sînt : pigment în industria de lacuri și vopsele, în industria poligrafică pentru cerneluri de tipar și tușuri, ca substanță adsorbantă, în electrotehnică ca material termoizolant și pentru confecționarea de electrozi, perii și rezistențe, la prepararea unor emailuri, mase plastice sau tipuri de hîrtie etc.

III.2.2. Metode de obținere din gaze naturale.

III.2.2.1. Considerații teoretice.

Principalele procedee de fabricare a negrului de fum se bazează pe reacția de disociere a metanului :



$$CH_4 \longrightarrow C_{(s)} + 2H_2 \qquad \Delta H^{o}_{298} = 17{,}900 \text{ Kcal} \qquad (III.1)$$

După forma sub care carbonul poate lua parte în reacție : amorf, diamant, grafit α sau β s-au calculat următoarele valori ale căldurii de disociere (ΔH^{o}_{298}) : 20,300; 18,220; 17,860 și 18,110 Kcal/mol|. Studii recente, la microscopul electronic, au arătat că la fabricarea negrului de fum atomii de carbon nu se orientează în nici una din cele trei forme tipice solide ale carbonului, ci urmează o orientare apropiată de rețeaua de grafit, cu formare de cristalite care reprezintă o treaptă intermediară a orientării atomilor de carbon între starea amorfă și cea cristalină. Pentru ΔH^{o}_{298}, cel mai adesea, se folosește în calcule valoarea 17,900 Kcal/mol|.

Considerînd curba variației energiilor libere ale disocierii metanului în carbon și hidrogen (fig.III.2) se constată că la 200°C, ΔG^{o} are valoarea 8,1, devine nul la 550°C și ajunge la valori negative din ce în ce mai mari cu creșterea temperaturii.

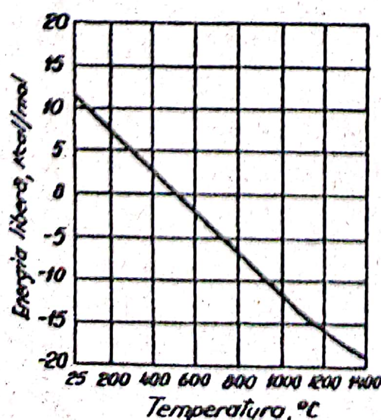


Fig.III.2 Diagrama variației energiei libere la disocierea CH_4 în C și H_2 .

Scanned with OKEN Scanner

Tab.III.4. – **Negru de fum pentru industria cauciucului, proprietățile diverselor tipuri fabricate în R.S.România (conform STAS 101-71)**

Tipul / Caracteristici	MPC	ISAF	ISAF-HS	HAF-LS	HAF	HAF-HS	FEF	SRF-I	SRF-II	SRF
Reziduu pe site cu latura ochiului de 0,055 mm, % max. 0,500 mm, % max.	0,10 0,0010	0,05 0,0010	0,05 0,0010	0,05 0,0010	0,05 0,0010	0,05 0,0010	0,05 0,0010	0,03 0,0010	0,03 0,0010	0,05 0,0010
Pierderi la 105°C, % max.	3,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	0,6	0,6	1,0
Substanțe volatile, % max.	5,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Cenușă, % max.	0,06	0,35	0,35	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7	0,7	0,06
Sulf total, % max.	0,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,5	1,5	1,5
Extract în acetonă, % max.	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,5	0,5	0,5
pH	3... 4	8... 9	8...9	8...9	8...9	8...9	8...9	9...10	9...10	7,5...8,5
Masa volumetrică aparentă, g/dm³, minim.	330	310	300	380	330	310	310	290	280	260
Supraf. specifică, m²/g, minim.	90	105	100	80	80	80	45	29	23	24
Indice de adsorbție, mg I/g	85-110	115-135	120-140	80-95	80-95	80-95	40-50	30-50	25-35	16-36
Indice de adsorbție de DBP, cm³/100 g	90-110	100-120	123-135	70-85	95-110	115-125	110-125	55-75	65-80	60-85

Scanned with OKEN Scanner

Disocierea metanului în negru de fum și hidrogen ar putea avea loc chiar la temperaturi relativ joase (circa 500°C) dacă s-ar folosi catalizatori potriviți. Din punct de vedere industrial aceasta este însă nepractic, deoarece negrul de fum s-ar depune pe suprafața catalizatorului și l-ar dezactiva rapid, iar curățirea alternativă a negrului de fum de pe suprafața acestuia este o operație neeconomică. Din aceste considerente, procesul de fabricație al negrului de fum are loc la temperaturi ridicate, la care ΔG^0 are valori puternic negative.

Valoarea constantei de echilibru a reacției III.1 :

$$K_p = \frac{(p_{H_2})^2}{p_{CH_4}}$$

la diferite temperaturi, prezentată în tab.III.5 arată că la aproximativ 1200°C are loc o disociere aproape completă a metanului în elemente; în practică se folosesc temperaturi de 800 - 1400°C.

Tab.III.5. Variația constantei de echilibru K_p, cu temperatura.

Temp. °C	600	700	800	900	1000	1100	1200
K_p	1,32	3,96	9,96	20,6	36,6	59,8	93,8

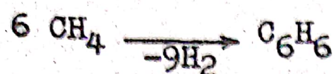
Se impune insă, să se asigure transmiterea cantității de căldură necesară reacției cu o viteză potrivită cu aceea a disocierii metanului la temperatura respectivă; în caz contrar se obține negru de fum cu un randament scăzut.

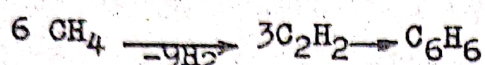
Conducerea izolată a acestei reacții prin încălzire regenerativă nu s-a generalizat pe scară industrială datorită consumului mare de energie și a calității inferioare a negrului de fum obținut. Disocierea în elemente, însoțită de oxidarea parțială a metanului în același cuptor este metoda cea mai des utilizată. Se folosesc două variante: fie oxidarea incompletă în exces de aer (aplicată la fabricarea negrului de fum după procedeul canalelor) fie oxidarea în deficit de aer (la procedeul furnalelor).

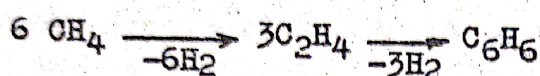
Deoarece procesul de formare a germenilor de negru de fum decurge cu o viteză extrem de mare, se consideră că disocie-

rea metanului are loc în faza de gaz, fie după mecanismul prin intermediul reacţiilor de aromatizare (I), fie după mecanismul de formare a acetilenei (II).

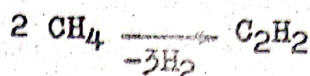
I. <u>Reacţii de aromatizare</u>

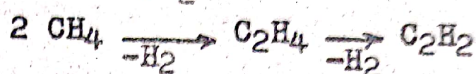






II. <u>Reacţii de formare a acetilenei</u>







In mecanismul prin intermediul reacţiilor de aromatizare, reacţia principală este continuată de reacţii de condensare a hidrocarburilor aromatice, sub formă de cristalite, simultan cu dehidrogenarea nucleelor formate pînă la negru de fum.

In mecanismul de formare a acetilenei se poate produce radicalul -C≡C- care ar fi la originea formării reţelei de grafit.

Oricare ar fi mecanismul urmat, este clar că ambele serii de reacţii - atît cele de disociere a metanului cît şi cele de ardere - produse simultan duc la formarea particulelor de negru de fum; gradul de dispersie a acestora fiind funcţie de modul cum sînt conduse reacţiile pentru a realiza raportul optim între viteza de formare a germenilor şi viteza de creştere a acestora. După cum s-a arătat, gradul de dispersie (respectiv dimensiunea particulelor) reprezintă factorul cel mai important care determină proprietăţile specifice ale negrului de fum.

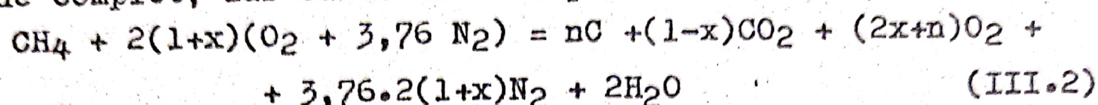
In timpul obţinerii negrului de fum se poate întîmpla uneori ca, din lipsă de încălzire suficientă a amestecului de disociere, să nu se ajungă la starea de suprasaturare în atomi de carbon necesară producerii germenilor de dispersie pentru formarea negrului de fum. In lipsa acestor germeni, atomii de carbon proveniţi din disociere se depun, fie pe pereţii mai reci, fie pe particulele de negru de fum formînd "gritul", particule grosiere de culoare cenuşie. Limitele maxime admise pentru grit, în negru de fum sînt de 0,005 % determinate pe sita nr. 100, cu 1600 ochiuri/cm^2.

III.2.2.2. <u>Tehnologia negrului de fum după procedeul canalelor.</u>

La fabricarea negrului de fum după acest procedeu reacţiile de ardere sînt caracterizate de fenomenul de amestec prin

Scanned with OKEN Scanner

difuzie între metan şi oxigenul din aer; turbulenţele de suprafaţă creiază fronturi de ardere în care metanul este în contact cu o suficientă cantitate de aer pentru ca reacţia să aibă loc pînă la combustia maximă. In straturile interioare are loc disocierea metanului, hidrogenul format difuzează spre exterior şi arde complet, iar carbonul se depune :



$$CH_4 + 2(1+x)(O_2 + 3,76\ N_2) = nC + (1-x)CO_2 + (2x+n)O_2 + $$
$$+ 3,76 \cdot 2(1+x)N_2 + 2H_2O \qquad (III.2)$$

unde: x este excesul de aer faţă de 9,52 aerul teoretic necesar arderii metanului;

$1+x = \varphi$ este coeficientul de aer;

3,76 este raportul dintre procentul de azot şi oxigen din aer.

La procedeul canalelor, negrul de fum se formează la temperaturi de circa 800°C şi se răceşte foarte repede la 500°C, particulele formate depunîndu-se după 0,1 s pe masa de depunere, unde rămîn mai multe minute. Volumul de gaz este relativ mare, iar ca urmare gradul de dispersie a negrului de fum este cel mai ridicat; deci, prin acest procedeu se obţine negru de fum de cea mai bună calitate (vezi tab.III.2) însă randamentul de obţinere este foarte scăzut: 12-13 g/m^3 CH_4.

In fig. III.3 este reprezentată schema industrială de fabricare a negrului de fum prin procedeul canalelor. Metanul

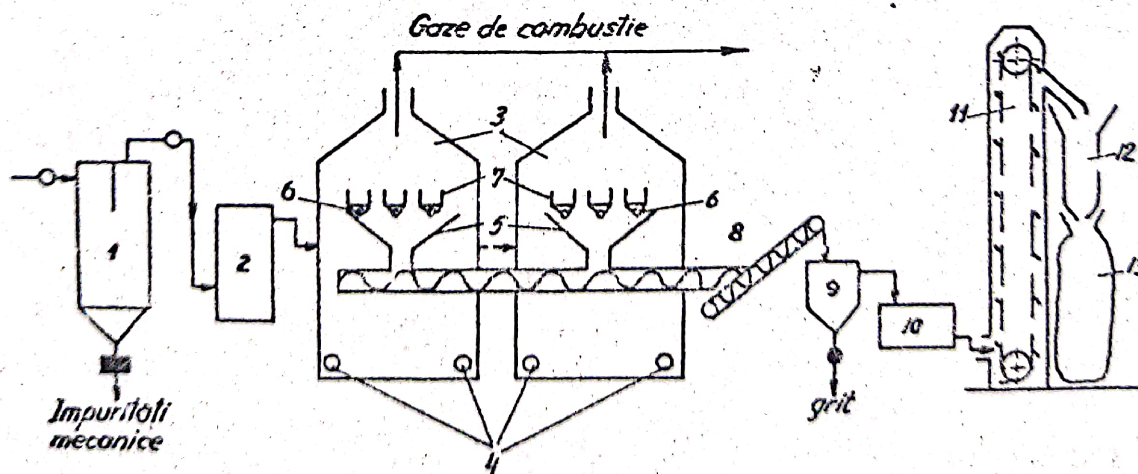


Fig. III.3 Schema de fabricare a negrului de fum după procedeul canalelor.

adus de la sondă este trecut printr-un separator de impurităţi

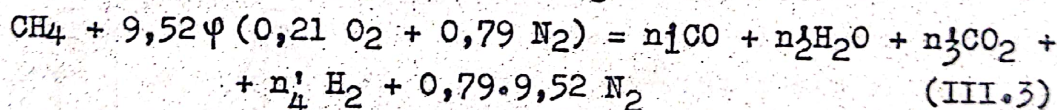
Scanned with OKEN Scanner

mecanice (1), într-un dispozitiv de reglare a presiunii (2) şi apoi în casele de ardere (3). Instalaţia este prevăzută cu 20-30 perechi de case de ardere (25x3x4 m), confecţionate din tablă de oţel, căptuşite în interior cu material refractar. In interiorul caselor de ardere se găsesc montate o serie de arzătoare, prevăzute cu becuri de steatită (6) la distanţa de 10 cm unul faţă de altul (numărul becurilor poate ajunge pînă la 2000). Negrul de fum format se depune pe suprafaţa exterioară a unor canale în formă de U (7),de unde şi denumirea procedeului. Flacăra becului trebuie să fie de culoare galbenă şi să cuprindă întreaga lăţime a canalului; de pe suprafaţa acestuia,negrul de fum este colectat mecanic în cutii speciale (5),care se mişcă odată cu dispozitivele de răzuire. Din cutiile colectoare negrul de fum este luat de transportorul (8) şi trecut în separatorul de grit (9), apoi fie la granulare (10), fie direct la presare şi împachetare (11-13).

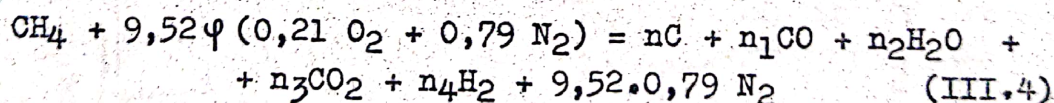
Prima instalaţie din Europa pentru fabricarea negrului de fum după acest procedeu a fost construită la noi în ţară la Copşa Mică, în anul 1932.

III.2.2.3. Tehnologia negrului de fum după procedeul furnalelor.

Arderea metanului în deficit de aer poate fi astfel condusă, prin variaţia temperaturii, a coeficientului de aer şi a timpului de contact, încît să se obţină alături de gaze de ardere incompletă şi o separare de negru de fum :



$$CH_4 + 9{,}52\varphi(0{,}21\ O_2 + 0{,}79\ N_2) = n_1'CO + n_2'H_2O + n_3'CO_2 + n_4'\ H_2 + 0{,}79 \cdot 9{,}52\ N_2 \qquad (III.3)$$



$$CH_4 + 9{,}52\varphi(0{,}21\ O_2 + 0{,}79\ N_2) = nC + n_1CO + n_2H_2O + n_3CO_2 + n_4H_2 + 9{,}52 \cdot 0{,}79\ N_2 \qquad (III.4)$$

Proporţiile de C, CO, N_2, CO_2 şi H_2 sînt determinate de relaţiile de echilibru :

I. $$\frac{[C_{H_2O}] \cdot [C_{CO}]}{[C_{H_2}] \cdot [C_{CO_2}]} = K,$$ pentru arderi după ecuaţia III.3, cu amestec omogen între metan şi aer;

II. $$\frac{[C_{H_2O}] \cdot [C_{CO}]}{[p_{H_2}] \cdot [p_{CO_2}]} = K \quad \text{şi} \quad \frac{[C_{CO}]^2}{[p_{CO_2}]} = K',$$ pentru arderi difuze după reacţia III.4, pentru temperaturi sub 1000°C.

III. $\frac{[C_{H_2O}] \cdot [C_{CO}]}{[P_{H_2}] \cdot [P_{CO_2}]} = K$ şi $\frac{[C_{CH_4}]}{[P_{H_2}]} = K''$, pentru arderi difuze după ecuaţia III.4, pentru temperaturi peste 1000°C.

In acest procedeu, formarea negrului de fum se realizează în furnale (tuburi cilindrice lungi de 10-20 m şi cu diametrul interior de circa 50 cm) confecţionate din tablă de oţel, căptuşite în interior cu material refractar. Negrul de fum de furnal se formează la 1300-1400°C, timpul în care particulele stau în masa de gaz este de 3-8 s; volumul de gaze dispersate fiind limitat de coeficientul de aer (ψ = 0,4-0,5) gradul de dispersie al particulelor este redus, deci negrul de fum obţinut este de calitate inferioară, însă randamentul este superior faţă de procedeul canalelor.

In practica industrială există două variante ale acestui procedeu: procedeul furnalelor lungi şi cel al furnalelor scurte.

a) La procedeul furnalelor lungi (fig.III.4) metanul se introduce cu o viteză mică, printr-o conductă montată în axa furnalului (1), iar aerul cu o viteză mare, intră tangenţial

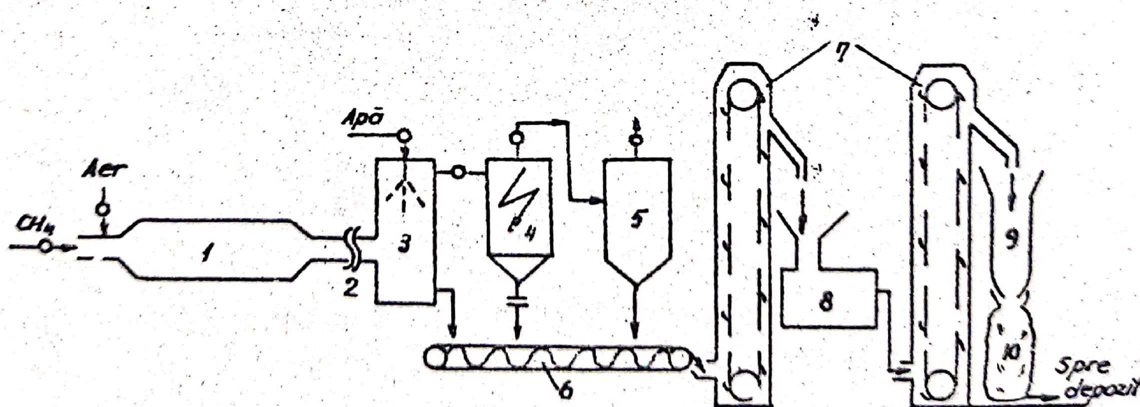


Fig. III.4 Schema de fabricare a negrului de fum după procedeul furnalelor lungi.

la secţiunea canalului. Datorită mişcării în spirală a gazelor de-a lungul furnalului se formează trei zone de ardere completă, incompletă şi de cracare.

Aceste trei zone sînt cilindrice şi coaxiale (fig. III.5).

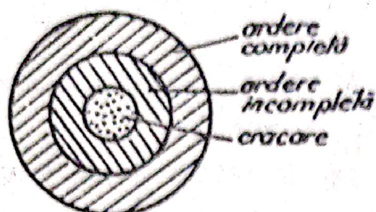


Fig. III.5 Secţiune transversală prin furnal.

Produsele de reacţie din furnal, sînt trecute într-un tub lung de circa 30 m, denumit activator (2).

In acesta, prin diferite reacţii între produsele rezultate prin arderea şi descompunerea metanului (C, CO, CO_2, N_2, H_2O, H_2) are loc o îmbunătăţire a calităţii negrului de fum.

Din activator, produsele sînt trecute la turnul (3) în care prin stropire cu apă, sînt răcite la circa 200°C; apoi sînt trecute la o serie de electrofiltre (4) şi cicloane (5) unde se separă negrul de fum format. Gazele de furnal, după separarea negrului de fum, pot fi folosite la preîncălzirea aerului şi a metanului, iar negrul de fum obţinut este trimis fie la granulare, fie la presare şi împachetare (7-1o).

Randamentul în negru de fum, în condiţii obişnuite, este de circa 120 g/m^3, însă în acest caz se formează un procent mare de grit. Dacă se urmăreşte obţinerea unei calităţi superioare, randamentul scade pînă la circa 40 g/m^3.

b) <u>Procedeul furnalelor scurte</u> se deosebeşte de cel descris mai sus prin aceea că disocierea metanului în furnal nu se mai face în zone separate ci în amestecul intim al acestuia cu gazele de combustie, iar instalaţia este lipsită de activator. Intrucît în furnal se menţine o presiune de circa 2-3 at., separarea negrului de fum din gaze de face cu ajutorul unui filtru cu celule de azbest.

Prin acest procedeu se obţine un negru de fum de calitate inferioară, semiactiv, de culoare cenuşie- neagră.

III.2.3. Negru de fum din hidrocarburi lichide.

Hidrocarburile lichide petroliere sau ale industriei cocso-chimice, care sînt disponibile în cele mai multe ţări din lume la preţuri convenabile, prezintă o serie de avantaje, în raport cu gazul metan, la fabricarea negrului de fum :

- Conţinut ridicat în carbon al flăcării.
- Căldura de disociere se micşorează odată cu creşterea

greutății moleculare, prezentînd o creștere gradată spre caracter exoterm pe măsură ce amestecul se îmbogățește în naftene și aromate.

- Viteza de disociere crește cu creșterea greutății moleculare.

- Posibilități de a se construi fabrici de negru de fum în regiuni lipsite de zăcăminte de gaze naturale.

Deci, procedeele ce se dezvoltă pe această bază pot lucra cu randament ridicat de transformare a hidrocarburii în negru de fum (35-45 %), bilanțul energetic al întregului proces este de circa 10 ori mai scăzut decît în procedeele care folosesc ca materie primă numai gazele naturale, productivitatea instalațiilor este mărită, respectiv sînt reduse cheltuielile de investiții.

Prin utilizarea hidrocarburilor lichide ca atare sau în amestec cu gaze naturale, în țara noastră se realizează în prezent, calități superioare de negru de fum, caracterizate în special prin efectul favorabil asupra prelucrării amestecurilor de cauciuc și de îmbunătățire a rezistenței la abraziune a obiectelor vulcanizate (vezi tab.III.4.).

In esență, procedeele de fabricație sînt similare cu cele arătate anterior, spre exemplu: în procedeul canalelor, hidrocarburile lichide sînt evaporate într-un evaporator încălzit electric sau cu gaze; vaporii de hidrocarbură, cu o temperatură de circa 400°C, trec printr-un amestecător sau carburator, în care se amestecă cu gazul metan preîncălzit la 500°C, iar apoi amestecul respectiv este distribuit, prin conducte încălzite pentru a evita răcirea și condensarea, în casele de ardere.

O deosebire importantă față de procedeul descris anterior o constituie faptul că suprafațele de depunere sînt răcite cu apă, iar gazele de evacuare sînt aspirate de ventilatoare și curățite de negru de fum în filtre electrice și cicloane.

III.2.4. Granularea negrului de fum.

Pentru a ușura depozitarea, transportul și manipularea, precum și pentru a reduce volumul de 15-20 ori, negrul de fum este supus granulării. Granularea se poate face fie pe cale uscată prin presare între valțuri speciale, fie pe cale umedă prin transformarea acestuia într-o pastă, care apoi este trecută printr-o filieră cu orificii de 3 mm și tăierea (după uscare) în cilindri de circa 3 mm lungime.

Scanned with OKEN Scanner

La noi în ţară negrul de fum se obţine la întreprinderile din Copşa Mică, Mediaş şi Piteşti.

III.3. Acetilena.

III.3.1. Proprietăţi şi domenii de utilizare.

Printre hidrocarburile gazoase acetilena ocupă un loc deosebit de important întrucît fiind o substanţă foarte activă serveşte ca materie primă pentru obţinerea a numeroase produse intermediare sau finite (fig. III.6).

Pe plan mondial, se consideră că în prezent circa 33 % din acetilena utilizată chimic este folosită pentru fabricarea clorurii de vinil, 26 % pentru obţinerea cauciucului neopren, 16 % pentru acrilonitril, 11 % acetat de vinil şi 9 % derivaţi clorurati. La noi în ţară, plecînd de la acetilenă se obţine: clorură de vinil la Combinatele chimice din Borzeşti, Turda, Tîrnăveni şi Rîmnicu Vîlcea; acetat de vinil la Rîşnov şi Craiova; acrilonitul la Săvineşti şi derivaţi cloruraţi la Borzeşti. Trebuie să specificăm însă faptul că, în ultimul timp,odată cu dezvoltarea rapidă a prelucrării gazelor de rafinărie, industria chimică a început să renunţe parţial la acetilenă, în favoarea etilenei, care conform calculelor tehnico-economice efectuate se pot obţine în condiţii mai economice şi poate fi folosită avantajos în multe din domeniile de utilizare a acetilenei.

Acetilena avînd o putere calorică ridicată: 13800-14100 Kcal/m^3, la ardere în curent de oxigen se obţin temperaturi ridicate (3000^{o}C) utilizate în sudura şi tăierea metalelor.

Intrucît, între 2,5-80 % acetilenă şi aer se formează amestecuri explozive, sau prin simplă comprimare la presiuni mai mari de 2,5 at poate exploda, depozitarea şi transportul sînt deosebit de dificile. De cele mai multe ori se utilizează pe măsură ce se formează, iar transportul se face numai în tuburi umplute cu material adsorbant (cărbune activ impregnat cu acetonă).

In contact cu argintul, cuprul sau mercurul formează acetiluri explozive, deci aceste substanţe sau aliajele lor nu pot fi utilizate la confecţionarea aparaturii în industria acetilenei.

III.3.2. Metode de obtinere.

Pînă în anul 1945 (la noi în ţară pînă în 1958) întreaga cantitate de acetilenă era obţinută din carbid; după această

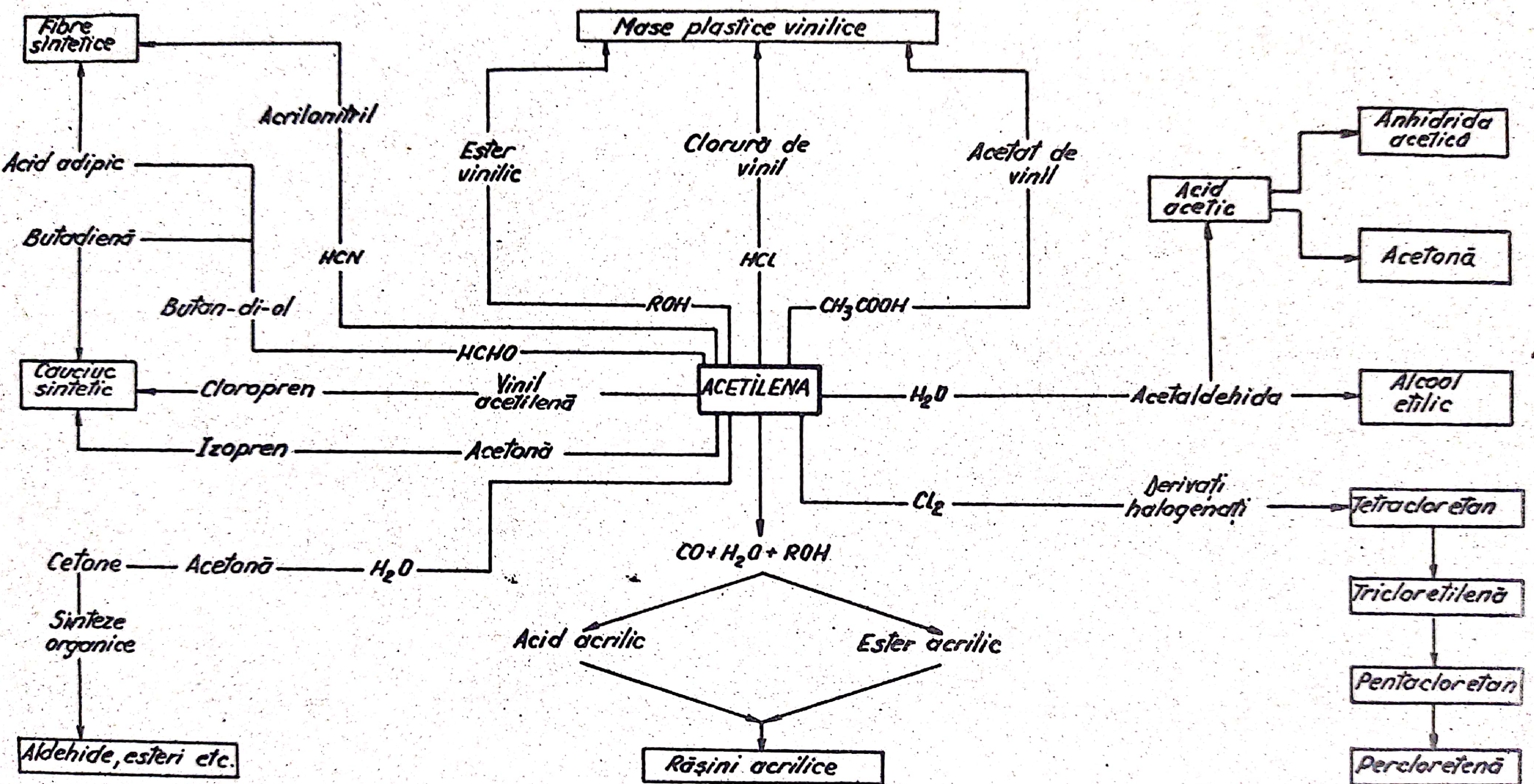


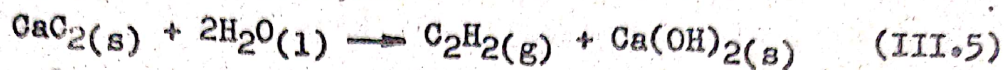
Fig. III.6 Direcţii de utilizare a acetilenei

Scanned with OKEN Scanner

dată s-au produs modificări în sensul că o cantitate tot mai mare de acetilenă se obţine prin prelucrarea n-alcanilor.

III.3.2.1. Fabricarea acetilenei din carbură de calciu.

Din carbură de calciu acetilena se obţine prin descompunere cu apa, conform reacţiei :



$$CaC_{2(s)} + 2H_2O_{(1)} \longrightarrow C_2H_{2(g)} + Ca(OH)_{2(s)} \qquad (III.5)$$

$$\Delta H^0_{298} = -30,4\ Kcal/mol\ ;\quad \Delta G^0_{298} = -34,8\ Kcal/mol.$$

In practică această metodă se realizează prin două variante, procedeul pe cale umedă şi procedeul pe cale uscată.

a) In procedeul pe cale umedă, denumit şi procedeul "carbură-apă", carbura de calciu măcinată se introduce treptat într-un aparat (generator) umplut cu apă, a cărei rol este de a participa la reacţie şi de a absorbi căldura degajată de reacţie.

Instalaţia este voluminoasă şi incomodă în exploatare,în special în sistemul de evacuare a nămolului şi de circulaţie a apei. Transportul, depozitarea şi utilizarea laptelui de var, care conţine pînă la 70 % apă, sînt de asemenea operaţii dificile şi costisitoare.

b) In procedeul pe cale uscată, denumit "apă-carbură", cantitatea de apă necesară se introduce peste carbură; căldura de reacţie se elimină prin evapoŧarea apei în exces. Acetilena se prepară în modul următor (fig. III.7) : de la buncărul de

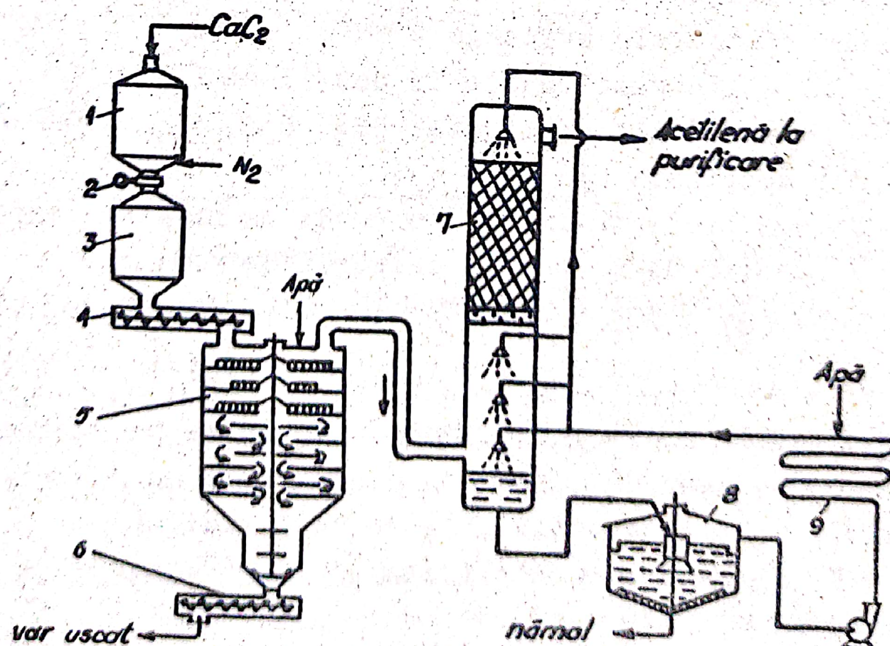


Fig. III.7 Schema de fabricare a acetilenei din carbură de calciu.

Scanned with OKEN Scanner

distribuție (1) carbura de calciu este trecută la un cîntar automat (2) și la un rezervor tampon (3). De aici, cu ajutorul transportorului (4) este trecută pe polița superioară a generatorului de acetilenă (5), a cărei construcție este analoagă cu aceea a cuptorului mecanic polietajat folosit la arderea piritei (lungimea 7,5 m, diametrul 3-5 m, numărul de polițe 10-12). Trecînd de pe o poliță pe alta, în prezența apei, carbura de calciu este transformată practic în totalitate (98 %), în acetilenă și hidroxid de calciu.

Acesta din urmă, sub formă de pulbere, este evacuat din aparat, pe la partea inferioară, cu ajutorul transportorului (6), iar acetilena și vaporii de apă formați sînt evacuați în scruberul (7), unde are loc o răcire pînă la 20-30°C și purificarea prealabilă a gazelor de PH_3 (300-600 mg/m^3), H_2S (200-400 mg/m^3) și NH_3. Laptele de var format în scruberul (7) este evacuat în mod constant în cuva de decantare (8), apa decantată este reintrodusă în scruberul (7), după ce a trecut prin răcitorul (9), iar nămolul de hidroxid de calciu format este evacuat periodic din instalație.

Acetilena obținută, se purifică prin spălare cu o soluție apoasă de hipoclorit sau cu o soluție de bicromat de sodiu acidulată cu acid sulfuric.

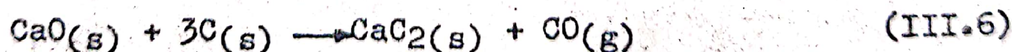
In principiu, metoda din carbură de calciu este relativ simplă; se utilizează pe scară largă și în prezent, întrucît prezintă următoarele avantaje :

- se obțin gaze bogate în acetilenă (99,5 %);
- impuritățile conținute: NH_3, H_2S, PH_3, AsH_3 etc. pot fi ușor îndepărtate din gaze

Metoda prezintă însă și o serie de inconveniente :

- Reacția de formare a carburii de calciu :

$$CaO_{(s)} + 3C_{(s)} \longrightarrow CaC_{2(s)} + CO_{(g)} \qquad (III.6)$$



$$\Delta H^0_{298} = +\ 110,5\ Kcal/mol.$$

fiind puternic endotermă trebuie condusă la temperaturi înalte, 1900-2000°C, ceea ce impune un consum mare de energie, circa 10 Kwh/Kg C_2H_2, respectiv preț de cost ridicat.

- Dificultăți în utilizarea subproduselor care se formează în cantitate mare.

III.3.2.2. Fabricarea acetilenei din n-alcani inferiori.

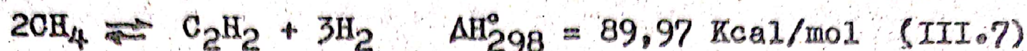
III.3.2.2.1. Consideratii teoretice.

In scopul de a reduce prețul de cost s-au studiat posibi-

Scanned with OKEN Scanner

litățile de obținere a acetilenei direct din hidrocarburi, gaze naturale sau gaze de rafinărie.

Luînd în considerare reacția de disociere a metanului :



$$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 89,97 \text{ Kcal/mol} \quad \text{(III.7)}$$

condițiile termodinamice ale acestei reacții pot fi calculate cu ajutorul ecuațiilor de energii libere de formare (v.partea I-a, anexa 7) :

$$\Delta G = (53.350 - 12,7\ T) - 2(-21.470 + 26,0\ T) =$$
$$= 96.290 - 64,9\ T$$

Din această ecuație rezultă că $\Delta G = 0$ la 1220°C, deci condițiile de echilibru sînt favorabile formării acetilenei la temperaturi peste 1200°C.

O imagine de ansamblu a stabilității termodinamice a metanului și a hidrocarburilor omoloage, în raport cu stabilitatea acetilenei se poate avea examinînd variația energiei libere de formare a hidrocarburilor din elemente, raportată la un atom de carbon, în funcție de temperatură (fig. III.8). Din

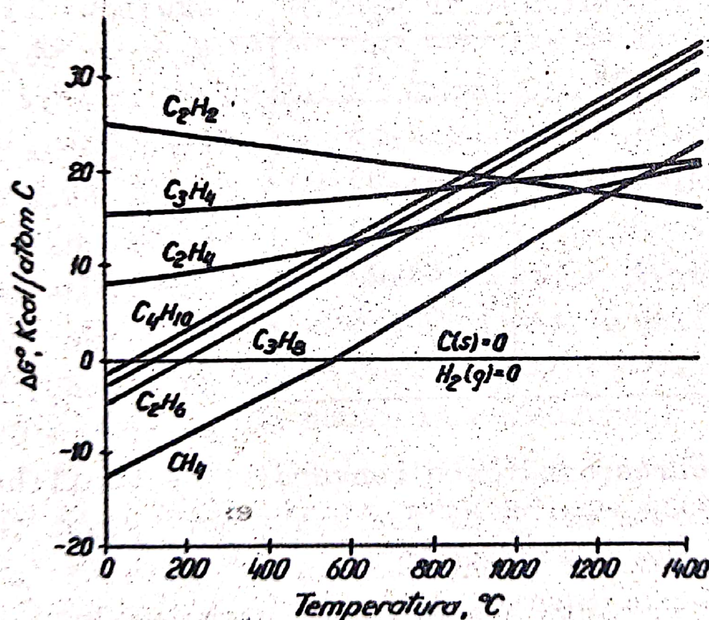


Fig. III.8. Energiile libere de formare a hidrocarburilor în funcție de temperatură.

diagramă pot fi trase următoarele concluzii :

- Stabilitatea acetilenei crește cu temperatura, pe cînd stabilitatea celorlalte hidrocarburi scade.

- La temperaturi peste 1200°C acetilena devine mai stabilă decît celelalte hidrocarburi studiate; la temperaturi scăzute acetilena este mai puțin stabilă decît hidrocarburile cercetate.

- Hidrocarburile cu număr mic de atomi de carbon pot fi transformate în acetilenă la temperaturi peste 800°C.

- Toate hidrocarburile inclusiv acetilena, sînt nestabile la temperaturi peste 500°C, descompunîndu-se în C și H_2.

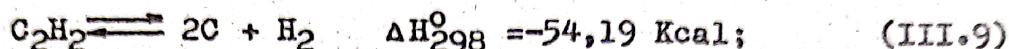
Scanned with OKEN Scanner

Din punct de vedere termodinamic, zona de temperatură cea mai favorabilă formării acetilenei din metan se poate stabili comparînd conversiile de echilibru cu temperatura pentru reacția III.7 și reacțiile III.8 și III.9.



$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 17,89 \text{ Kcal}; \qquad \text{(III.8)}$$

$$\Delta G^o_{298} = 0, \text{ la } 552^oC$$



$$C_2H_2 \rightleftharpoons 2C + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -54,19 \text{ Kcal}; \qquad \text{(III.9)}$$

$$\Delta G^o_{298} = 0, \text{ la } 3923^oC$$

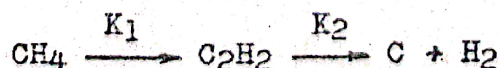
Din datele prezentate în tab. III.6 și fig. III.9 se observă că la temperaturi peste 1400°C poate avea loc o conversie apreciabilă a metanului la acetilenă, spre exemplu: la 1527°C și 1 at 96,5 % din CH_4 se poate transforma în C_2H_2, ceea ce înseamnă că în produsele de reacție se găsesc circa 24 % C_2H_2, 72 % H_2 și 4 % CH_4 ;

Tab. III.6. Variația constantei de echilibru și a procentului de transformare a CH_4 în C_2H_2 cu temperatura și presiunea.

Temp. °K	lg K_p	CH_4 transformat în C_2H_2,%	
		0,1 at	1 at
1000	-7,03	4,84	1,53
1200	-3,47	35,20	11,80
1400	-0,89	85,40	46,20
1600	+0,98	97,07	84,00
1800	+2,50	99,66	96,54
2000	+3,64	99,90	99,03

concentrația maximă corespunzătoare conversiei de echilibru pentru reacția III.7 este de 25 %. Totodată, este știut faptul că descompunerea în elemente a metanului este posibilă la 552°C, iar descompunerea în elemente a acetilenei este posibilă chiar la temperatura normală ($\Delta H^o_{298} < 0$), totuși sub temperatura de 200°C, la presiunea atmosferică, acetilena (deși termodinamic instabilă) nu se mai descompune cu viteză apreciabilă din cauza legăturii -C≡C- .

Deci, reacția de transformare a CH_4 în C_2H_2 nu poate fi condusă sub condiții de echilibru întrucît în acest caz va rezulta descompunerea completă pînă la C și H_2 . Succesul formării acetilenei depinde de cinetica reacțiilor :



$$CH_4 \xrightarrow{K_1} C_2H_2 \xrightarrow{K_2} C + H_2$$

Scanned with OKEN Scanner

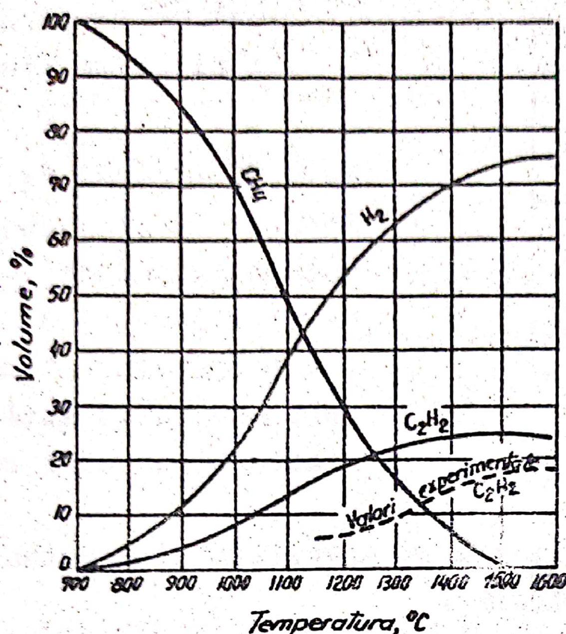


Fig. III.9 Variaţia concentraţiilor de echilibru ale CH_4, C_2H_2 şi H_2 cu temperatura şi concentraţia C_2H_2 determinată practic.

şi de viteza de răcire a produselor de reacţie la temperaturi sub 200°C

Reacţia de formare a acetilenei este o reacţie omogenă, în fază gazoasă, care se petrece cu viteze foarte mari. Mecanismul exact al reacţiei este însă necunoscut. Probabil în primul rînd are loc descompunerea termică a metanului în radicali liberi: $\cdot CH_3$, $:CH_2$ $\vdots CH$, $-C \equiv C-$, în special radicalul metin, urmată de recombinarea acestora cu formare de acetilenă, omologi superiori, hidrocarburi olefinice şi aromatice.

Reacţiile de descompunere în elemente, III.8 şi III.9, sînt reacţii în sistem eterogen; în primul moment aceste reacţii se produc foarte repede întrucît se formează carbon atomic gazos care există numai în concentraţii de echilibru minimale şi apoi se asociază în particule de negru de fum. Viteza de formare a particulelor este relativ mică (10 ori mai mică decît a reacţiilor în gaze) deoarece aici mai intervine viteza de formare a nucleului din reţeaua cristalină şi viteza de aglomerare a particulelor solide. Teoretic, cît şi din încercări experimentale s-a dovedit că formarea nucleelor este fenomenul cel mai lent.

Viteza de formare a nucleelor de reţea poate fi micşorată şi mai mult prin reducerea presiunii, fapt care este favorabil şi din punct de vedere termodinamic (reacţia de formare a acetilenei este o reacţie care are loc cu mărire de volum). Datele obţinute confirmă influenţa favorabilă a presiunilor scăzute (fig. III.10).

Din cele discutate rezultă că, randamentul în acetilenă

Scanned with OKEN Scanner

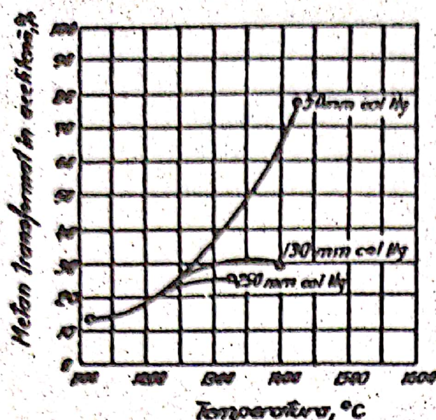


Fig. III.10 Variaţia randamentului în acetilenă cu temperatura, la diferite presiuni.

este determinat de natura materiei prime, de temperatura maximă de reacţie, de presiunea şi de relaţia temperatură-timp în perioada de încălzire a reactanţilor şi a răcirii produselor de reacţie.

Practic, randamentul maxim în acetilenă, din metan, este obţinut în următoarele condiţii :

- Temperatura de reacţie : 1400-1600°C; temperaturi peste 1700°C nu sînt recomandate deoarece viteza reacţiilor III.8 şi III.9 se apropie de viteza reacţiei III.7.

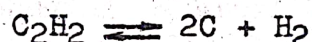
- Produsele de reacţie trebuiesc răcite brusc sub 200°C, pentru a preveni descompunerea CH_4 şi C_2H_2; răcirea se realizează prin stropire directă cu apă. Pentru îngheţarea procesului la stadiul de obţinere a acetilenei esenţial este nu numai răcirea gazelor ci şi viteza cu care se realizează aceasta. La coborîrea înceată a temperaturii amestecului gazos poate avea loc o descompunere a acetilenei în elemente, în deosebi în domeniul temperaturii de 1200-1300°C, iar în intervalul de temperatură de 600-1000°C alături de reacţia de descompunere are loc şi o polimerizare intensă a acetilenei. De exemplu, o întîrziere a răcirii cu 2.10^{-3} s conduce la o micşorare a concentraţiei acetilenei în gaze de la 15,5 la 10 %.

- Timpul de reacţie 10^{-2} -10^{-3} dintr-o secundă. In general, timpul optim de reacţie, ca şi randamentul în acetilenă, se măresc cu micşorarea presiunii; aceasta poate fi realizată fie prin reducerea presiunii totale, fie folosind diluanţi ($H_2O_{(v)}$, H_2, Ar sau CO_2). Cu micşorarea presiunii parţiale a CH_4, în condiţii optime, creşte randamentul în acetilenă, calculat faţă de metanul folosit; deşi concentraţia acetilenei în gazele obţinute scade ca urmare a diluării acestora. Un alt scop al diluării gazului este micşorarea sau reducerea totală

a depunerii negrului de fum în aparatură. Cel mai de perspectivă diluant este hidrogenul, deoarece utilizarea acestuia dă posibilitatea să se realizeze un sistem închis cu recirculaţie. La utilizarea vaporilor de apă, consumul de energie electrică pe unitatea de produs creşte cu aproximativ 30 % în comparaţie cu utilizarea hidrogenului.

Hidrogenul nu este un diluant inert, el micşorează viteza de descompunere a CH_4 şi deci pentru atingerea gradului necesar de transformare a metanului diluat cu hidrogen este necesar o temperatură mai mare, decît pentru metan în stare pură.

In afară de aceasta, rolul hidrogenului introdus suplimentar se reflectă şi în modificarea echilibrului existent la temperatură înaltă :



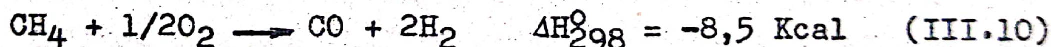
$$C_2H_2 \rightleftharpoons 2C + H_2$$

care se deplasează spre stînga, mărind randamentul în acetilenă.

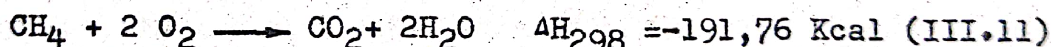
Industrial, acetilena este obţinută plecînd de la n-alcani inferiori, prin următoarele procedee : termooxidativ, regenerativ, electrocracării şi tehnica plasmei.

III.3.2.2.2. Procedeul termooxidativ (Procedeul Sachse).

Este procedeul cel mai des utilizat în practică; în acest procedeu căldura necesară cracării metanului este furnizată prin arderea unei părţi din gaz în acelaşi timp cu formarea acetilenei :



$$CH_4 + 1/2O_2 \longrightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = -8,5 \text{ Kcal} \qquad (III.10)$$



$$CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H_{298} = -191,76 \text{ Kcal} \qquad (III.11)$$

De notat, că la temperaturi ridicate CO este mai stabil decît CO_2 sau H_2O, deci combustia decurge după reacţia III.10, deşi se formează şi mici cantităţi de apă, în funcţie de raportul O_2/hidrocarbură utilizat .

Cel mai mare avantaj al procesului de combustie parţială este acela că energia calorică degajată de reacţia de ardere este consumată direct fără a mai fi necesar transferul de căldură la hidrocarbură prin radiaţie sau convecţie. Faptul că oxigenul şi nu aerul trebuie să fie utilizat pentru combustie ridică preţul de cost al acetilenei; totuşi procedeul poate fi considerat rentabil întrucît folosirea oxigenului ridică concentraţia acetilenei în gazele rezultate, iar azotul obţinut ca subprodus la distilarea aerului lichid poate fi utilizat la sinteza NH_3. Totodată, după separarea acetilenei din gaze re-

zultă un amestec format în principal din H_2 și CO (gaz de sinteză) care, de asemenea, poate fi utilizat la obținerea amestecului de N_2 și H_2 necesar sintezei NH_3 sau la fabricarea CH_3OH.

Procedeul termooxidativ se realizează într-un cuptor de construcție specială (fig. III.11) confecționat din tablă de oțel, căptușit cu cărămidă refractară numai la partea superioară și la mijloc. La partea superioară a cuptorului se găsește came-

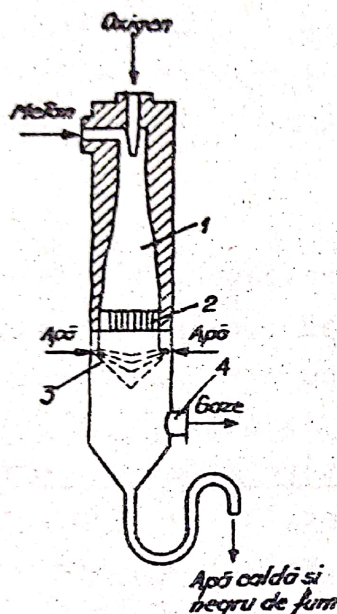


Fig. III.11 Cuptor pentru cracarea termooxidativă a metanului la acetilenă.

ra de amestec (1), în intervalul căreia se introduce oxigen cu un debit de 400-500 m^3/h și metan cu 800 m^3/h, în raport molar de 2,0 : 1,6. Fiecare din cele două gaze sînt preîncălzite separat pînă la 400-600°C.

Pentru o funcționare normală a cuptorului, lipsită de pericol de explozie, viteza de mișcare a amestecului gazos trebuie să fie mult mai mare decît viteza de înaintare a flăcării în gaz. Acest lucru se realizează cu ajutorul grătarului (2), denumit opritor de flăcări, care avînd un număr mare de găuri, cu diametrul de 8-10 mm, face ca amestecul gazos să treacă cu o viteză de circa 30 m/s și flacăra să se formeze numai la ieșirea amestecului gazos din canalele grătarului. In același timp, din cauza vitezei mari a gazelor, flacăra formată este scurtă, avînd o suprafață dințată, fapt ce face ca aceasta să aibă o suprafață mult mai mare decît o flacără netedă de aceeași lungime. O astfel de flacără posedă o mare stabilitate la ardere neîntrerupîndu-se la schimbări brusce în cantitatea de gaze supusă arderii.

De multe ori, pentru stabilizarea arderii, în spațiul de sub grătarul (2) se introduce încă o cantitate mică de oxigen, preîncălzit la 700-800°C. In acest fel, circa 48 % din CH_4 arde pînă la CO și 6,5 % la CO_2 , 32,4 % din CH_4 este disociat la C_2H_2, iar 13,1 % rămîne netrasformat.

Produsele de reacție se răcesc brusc sub 200°C, trecînd

Scanned with OKEN Scanner

printr-o perdea de apă, creiată de două rînduri de injectoare (3), consumul de apă fiind de 6 m^3/h. Negrul de fum format în timpul procesului (pînă la 1 Kg/h) se depune la partea inferioară a cuptorului eliminîndu-se în mare parte cu apele de răcire.

Gazele rezultate (circa 1500 m^3/h) avînd compoziția prezentată în tab. III.7 sînt evacuate din cuptor prin conducta (4) și trimise la secția de separare a acetilenei.

Tab. III.7 Compoziția medie a gazului obținut la cracarea metanului la acetilenă.

Procedeul	Componenți, % în volume									
	C_2H_2	Acetilene superioare	CO	CO_2	H_2	O_2	N_2	CH_4	C_nH_{2n}	C_3+C_4
Termo-oxidativ	8,1	0,3	25,3	3,6	57,1	-	0,5	4,8	6,3	-
Regenerativ	7,0	0,6	8,0	1,4	49,1	-	4,1	28,1	1,1	0,5
Electro-cracare	16,0	0,2	1,0	0,0	50,5	0,2	3,4	25,1	3,6	-

La noi în țară se obține acetilenă după acest procedeu la Combinatele de la Săvinești, Craiova și Pitești.

III.3.2.2.3. Procedeul regenerativ (Procedeul Wulff).

Prin acest procedeu se pot prelucra atît metanul cît și omologii superiori, gaze de sondă dezbenzinate, gaze rezultate la hidrogenarea cărbunilor sau chiar benzină ușoară.

Cuptorul regenerativ este format dintr-o manta cilindrică confecționată din oțel special și căptușită în interior cu carborund. In interiorul cuptorului se află grătare confecționate tot din carborund.

Procesul de obținere a acetilenei în aceste cuptoare se dăsfășoară periodic :

- In prima etapă se realizează încălzirea cuptorului prin arderea unui combustibil gazos, de obicei metan.
- In etapa a doua are loc procesul de cracare a metanului cu formare de acetilenă.

Cînd temperatura scade sub limita admisă se produce din nou schimbarea circuitelor și deci începe un nou ciclu de încălzire a cuptorului (schimbarea circuitelor se face la circa

1 minut).

Pentru ca procesul de cracare să se desfăşoare continuu, trebuie ca instalaţiile să fie prevăzute cu mai multe cuptoare (2-4). Piroliza este condusă la presiuni de circa 0,5 at, presiunea parţială a hidrocarburii în gaz fiind de aproximativ 0,15 at, iar timpul de contact în zona temperaturilor înalte de 0,03 s. Gazele rezultate, tab. III.7, sînt răcite brusc la ieşirea din cuptor pînă la o temperatură de 150-200°C, prin injectare cu apă şi apoi sînt trecute la secţia de separare a acetilenei. Prin acest procedeu rezultă puţin negru de fum, deoarece negrul de fum format în etapa de cracare se depune pe grătarele din cuptor şi este ars în etapa de încălzire a cuptorului.

Principalul avantaj al procedeului regenerativ este faptul că nu are loc diluarea gazului cracat prin gaze de combustie, deci acetilena poate fi mai uşor separată din gazele de reacţie şi totodată se poate folosi pentru combustie aerul şi nu oxigenul.

Intrucît prezintă însă şi o serie de dezavantaje mari - proces periodic, consum ridicat de combustibil etc. - procedeul nu este utilizat la noi în ţară.

III.3.2.2.4. <u>Procedeul electrocracării (Procedeul Hüls).</u>

O altă cale de a obţine direct temperatura înaltă necesară pentru producerea acetilenei este formarea unui arc electric. Cuptorul cu arc (fig. III.12) se compune din următoarele părţi:

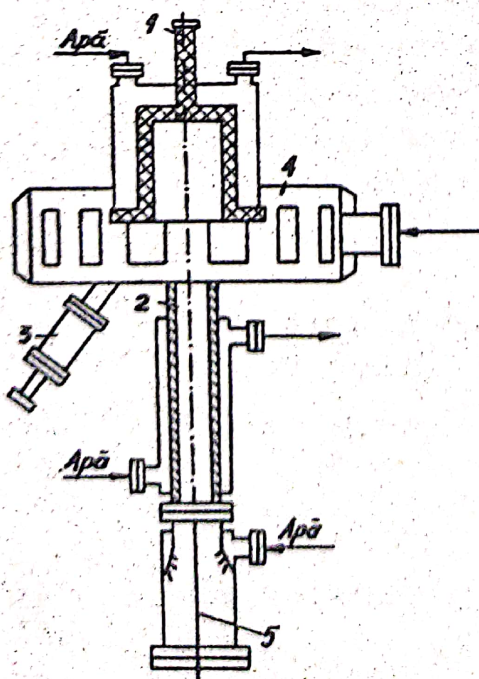


Fig. III.12 Cuptor cu arc pentru cracarea metanului la acetilenă.

camera de distribuţie (4), camera de reacţie (2) şi camera de răcire (5). Camera de distribuţie are: diametrul 1 m şi înălţimea 0,4 m. Alimentarea cu metan (circa 50 % gaz proaspăt şi restul gaz recirculat, la presiunea de 1,5 at) se face printr-o conductă tangenţială; gazele trec printr-un distribuitor inelar,

în care primesc o mişcare circulară, iar din acesta prin nişte tăieturi de 12 mm pătrund în interiorul camerei de distribuţie, avînd o mişcare de vîrtej. Trec apoi în camera de reacţie care reprezintă totodată şi electrodul inferior, acesta are: diametrul interior de 90 mm şi înălţimea de 1 m. Electrodul superior (1) este separat printr-un izolator de porţelan. Atît electrodul superior (1) cît şi cel inferior (2) sînt confecţionaţi din cupru şi sînt răciţi cu apă pentru a preîntîmpina supraîncălzirile. Cuptorul este dotat şi cu un electrod auxiliar (3), care este utilizat numai la amorsarea arcului. Instalaţia este alimentată cu curent continuu de circa 8.000 V şi 900 A; consumul de energie electrică fiind de 8-9 Kwh/Kg C_2H_2.

Problema principală în utilizarea acestui procedeu rămîne costul electricităţii, întrucît consumul de energie este cu puţin mai mic decît în cazul procedeului cu carbid, dar în plus se adaugă costul recuperării acetilenei din gazele diluate (tab. III.7). La noi în ţară, acest procedeu se utilizează la Combinatele chimice din Rîşnov şi Borzeşti.

III.3.2.2.5. Obţinerea acetilenei în plasmă.

In ultimii ani, într-un ritm foarte rapid se dezvoltă cercetările privind fabricarea acetilenei din metan în plasmă de hidrogen, hidrogenul îndeplinind atît rolul de agent termic, cît şi de diluant inert. Cel mai potrivit pare a fi procedeul care foloseşte plasma izotermă, de temperatură joasă (1500-20000°K). Dintre diversele metode de obţinere - înaltă frecvenţă, microunde, laser etc. - metoda cu arc fiind recent dezvoltată la stadiul de instalaţie pilot (SUA, RFG).

Noul procedeu creat în RFG este cunoscut sub denumirea de procedeul PAH (piroliză cu arc în hidrogen) sau procedeul Hnappsack.

Procedeul PAH are la bază următoarea noutate : hidrogenul este purtătorul de energie necesar pirolizei metanului sau a altor produse petroliere. In acest sens, hidrogenul se încălzeşte într-un arc electric la 3500-4000°C, temperatură la care acesta disociază (30-65 %) în atomi de hidrogen :



$$H_2 \longrightarrow H\cdot + H\cdot \qquad \Delta H = +102,48 \text{ Kcal}$$

Amestecul de molecule şi atomi de hidrogen este imediat pus în reacţie cu hidrocarburi gazoase sau în formă de vapori într-o zonă de reacţie separată de zona de descărcare a arcului

electric.

Procedeul PAH prezintă avantajul că hidrocarbura (materia primă) nu vine în contact cu linia de descărcare a arcului electric la temperaturile de 10.000-20.000°C. Din această cauză cantitățile de negru de fum formate sînt mici, micșorîndu-se corespunzător și cheltuielile de prelucrare ulterioară (separare) a gazelor de reacție.

Reactorul PAH are o sarcină de 4000 Kw și un consum de energie electrică de 5,3 Kwh/m^3N hidrogen. Electrozii sînt din cărbune.

Reactorul prezintă următoarele zone :

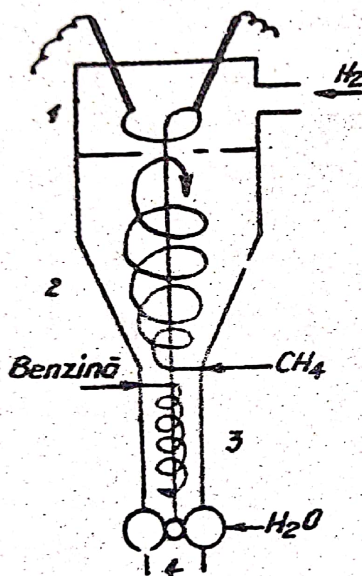


Fig. III.13. Reactor de piroliză cu arc în hidrogen (PAH) tip Knappsack.

- Zona (1) de arc electric cu hidrogen, în care hidrogenul, introdus pe la partea superioară a reactorului, este încălzit la 3500-4000°C.

- Zona (2) de piroliză a materiei prime - metan sau vaporii de benzină - la acetilenă.

Metanul sau vaporii de benzină se introduc cu viteză mare tangențial pe pereții spațiului de reacție, care se lărgește conic în direcția arcului electric. Datorită accelerației centrifugale, fluxul de vapori de hidrocarbură sau metan, curge de-a lungul peretelui spațiului de reacție spre spațiul arcului electric.

In partea superioară a conului, materia primă se amestecă cu hidrogenul fierbinte, venind din spațiul arcului electric (1) și părăsesc zona (2), întîlnesc jetul suplimentar tangențial de vapori de benzină pe care le transformă în etenă (zona 3).

- Zona (4) de răcire bruscă a produselor de reacție; răcirea se face cu un jet puternic de apă.

In tab. III.8 sînt date unele rezultate ale pirolizei în arc electric cu hidrogen a diferitelor hidrocarburi.

Tab. III.8 Piroliza în arc electric cu hidrogen a diferitelor hidrocarburi.

Produse, % greut.	Materii prime			
	Metan	Propenă	Ciclohexan	Benzină de cracare
Hidrogen	16,81	2,77	3,26	0,36
Acetilenă	63,58	36,04	40,34	41,20
Etenă	3,57	8,11	8,10	11,81
Metan	9,8	8,96	3,37	9,60
Etan + hidrocarburi superioare	5,43	43,21	42,04	33,54
Oxid de carbon	-	0,22	1,30	0,23
Negru de fum şi gudroane	0,7	2,10	0,65	3,0
Total	99,89	99,41	99,06	99,74

Se constată că în funcţie de materia primă se poate obţine un raport diferit între acetilenă şi etenă. Creşterea procentului de etenă fiind favorizată de hidrocarburile cu conţinut mai mic de hidrogen.

III.3.2.3. Obţinerea acetilenei prin combustie submersă a ţiţeiului.

O altă direcţie modernă de cercetare, efectuată cu scopul de a găsi noi procedee cît mai economice pentru obţinerea acetilenei, este şi aceea de combustie submersă a ţiţeiului. Un astfel de procedeu a fost pus la punct de către BASF şi industrializat în Italia într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 180 t/zi.

Procedeul constă din introducerea oxigenului (puritate 98 %) într-un arzător cufundat într-un reactor umplut cu ţiţei. Presiunea de lucru este de 8 at, iar temperatura flăcării de 1500°C. Gazele formate în timpul combustiei sînt răcite brusc de masa de ţieţei care înconjoară flacăra. Temperatura ţiţeiului din reactor este menţinută la 230-250°C, o parte din căldura de reacţie fiind utilizată pentru obţinerea aburului.

O caracteristică importantă a acestui procedeu constă în faptul că negrul de fum format în timpul reacţiei este ars în însăşi reactorul de preparare a acetilenei. Din cercetările

efectuate rezultă că pentru desfăşurarea procesului în bune condiţii, procentul de negru de fum în ţiţei trebuie să varieze între 20 - 30 %.

Gazele ce se degajă din reactor sînt spălate mai întîi cu o fracţiune petrolieră şi apoi cu apă, înainte de a fi trimise la secţia de separare. Aceste gaze conţin în medie, 6,3 % acetilenă şi 6,7 % vol. etilenă, alături de cantităţi mai mici de propilenă, butilenă şi butadienă. Raportul dintre acetilenă şi etilenă s-a constatat că este practic independent de compoziţia materiei prime. Randamentul în acetilenă este circa 16 % în greutate, raportat la cantitatea de ţiţei folosită. Se afirmă că acest procedeu permite obţincrea acetilenei în condiţii mai favorabile decît procedeele din alcani inferiori.

III.3.2.4. Separarea acetilenei din gazele de reacţie.

După cum s-a văzut, prin procedeele de obţinere a acetilenei din n-alcani, utilizate în prezent la scară industrială, se obţin gaze cu un procent de 6-16 % C_2H_2.

Pentru separarea acetilenei din amestecul de reacţie, pe plan mondial au fost cercetate următoarele procedee :

a) Adsorbţia selectivă a componenţilor pe cărbune activ, urmată de desorbţie. S-a utilizat în procedeul regenerativ (Japonia) folosind un procedeu în strat fluidizat. Principalul dezavantaj îl prezintă selectivitatea relativ redusă a adsorbantului şi deci necesitatea manevrării a mari cantităţi de substanţă solidă.

b) Condensarea parţială sau totală a gazului urmată de fracţionare la temperaturi scăzute. Metoda a fost utilizată în patentul original Hüls, însă prezintă următoarele dezavanteje : consum mare de energie şi transformarea unei părţi din acetilenă în derivaţi acetilenici superiori datorită presiunilor înalte şi temperaturilor scăzute.

c) Absorbţia selectivă a componenţilor, în condiţii determinate de temperatură; este metoda cea mai utilizată. Un solvent ideal pentru recuperarea acetilenei trebuie să aibă următoarele caracteristici :

- să dizolve cantităţi mari de acetilenă la temperaturi şi presiuni reduse ;
- solubilitatea acetilenei să descrească rapid cu temperatura pentru a permite o regenerare uşoară a solventului;
- să aibă o presiune de vapori scăzută, viscozitate mică,

punct de congelare scăzut, stabilitate termică bună şi să nu reacţioneze cu ceilalţi componenţi din gaze.

Dintre diverşii solvenţi folosiţi în practica industrială, în industria acetilenei s-au cercetat : apa, amoniacul, metanolul, acetona, γ-butirolactona, dimetil formamida, n-metil pirolidona şi dimetil sulfoxidul - ultimii trei solvenţi fiind cei mai utilizaţi.

Unii componenţi ca H_2, CO, CH_4 sînt relativ insolubili în solvenţii acetilenei, deci uşor de îndepărtat. Olefinele şi aromatele au o solubilitate moderată, în schimb acetilenele superioare (vinil-acetilena, diacetilena) sînt chiar mai solubile decît acetilena însăşi. In plus, multe hidrocarburi nesaturate pot polimeriza uşor impurificînd solventul, ceea ce aduce mari neajunsuri în procesul de separare, iar uneori pot conduce chiar la explozii.

In general, fluxul tehnologic de separare a acetilenei din gaze necesită mai multe etape (fig.III.14) :

- Separarea negrului de fum prin trecerea gazului prin cicloane, scrubere cu apă, filtre electrice.
- Indepărtarea combinaţiilor acide (CO_2, HCN, H_2S etc) prin spălare cu apă şi soluţii alcaline (hidroxid de sodiu, etanol-amine etc.).
- Indepărtarea hidrocarburilor olefinice şi aromatice prin absorbţie cu o fracţiune de ţiţei.
- Separarea acetilenei prin absorbţie cu solvent selectiv.

III. 4 Gazul de sinteză.

Amestecul de CO şi H_2 , în proporţii variabile (de la 1:1 pînă la 1:3) cunoscut sub numele de "gaz de sinteză" este utilizat în prezent, pentru obţinerea unui număr însemnat de produse de larg consum industrial. Astfel, modificînd condiţiile de lucru: temperatură, presiune, concentraţia relativă a componenţilor din amestecul de reacţie, catalizator etc. se pot obţine amestecuri de hidrocarburi saturate şi nesaturate cu lungimea catenei variabilă (respectiv carburanţi lichizi şi chiar parafine solide), alcool metilic şi alcooli superiori, aldehide, cetone, esteri, acizi. In afară de aceasta, prin conversia CO la CO_2 şi îndepărtarea acestuia din gaze se obţine hidrogen, utilizat în mod curent pentru sinteza amoniacului şi la hidrogenări, iar prin separarea CO, din gazul de sinteză şi folosi-

Fig. III.14 Separarea acetilenei din gaze după procedeul BASF
1,5-scruber; 2-blază de distilare; 3-turn de răcire;
4-separator; 6-absorber; 7-coloană de rectificare;
8-striper; 9-striper de vacuum.

Scanned with OKEN Scanner

rea acestuia la obţinerea formiatului de sodiu şi calciu, rezultă materia primă de bază în fabricarea acidului formic şi oxalic.

Deci, chimizarea metanului sub această formă este o cale extrem de valoroasă.

III.4.1. Metode de obţinere.

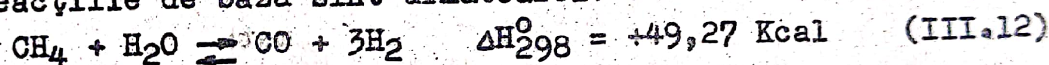
Cea mai veche metodă de obţinere a gazului de sinteză este gazeificarea cărbunilor de pămînt cu vapori de apă (v.cap.I, p.).

Obţinerea gazului de sinteză din metan se poate realiza prin următoarele căi :

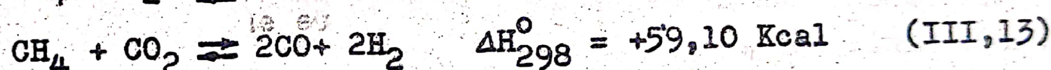
- conversia cu vapori de apă sau bioxid de carbon;
- oxidare parţială cu oxigen;
- oxidare parţială, simultan cu conversie cu vapori de apă sau bioxid de carbon.

III.4.1.1. Conversia metanului cu vapori de apă sau bioxid de carbon.

Reacţiile de bază sînt următoarele :



$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = +49,27 \text{ Kcal} \qquad (III.12)$$



$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = +59,10 \text{ Kcal} \qquad (III,13)$$

Reacţiile de conversie sînt reversibile, endoterme , se desfăşoară cu mărire de volum, deci pentru deplasarea echilibrului în sensul formării gazului de sinteză sînt necesare temperaturi ridicate şi presiuni scăzute. Variaţia energiei libere de formare cu temperatura, în intervalul 298-1673°K, prezentată în tab. III 9, arată că din punct de vedere termodinamic formarea gazului de sinteză poate avea loc la temperaturi peste 600°C.

Tab. III.9 Energiile libere de formare, raportate la un atom de carbon din reacţie, în Kcal.

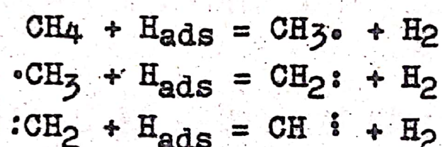
Reacţia:	Energiile libere, la temperaturile, °K							
	298	473	673	873	1073	1273	1473	1673
$CH_4+H_2O \rightleftharpoons CO+3H_2$	33,9	24	+13,5	-3,2	-11,7	-22,9	-33,8	-45,2
$1/2CH_4 + 1/2\ CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2$	20,4	14	+ 6,3	+1,0	-5,4	-12,0	-18,6	-24,0

Scanned with OKEN Scanner

In practică, procesul de conversie a metanului se conduce la temperaturi de 600-1100°C, la presiune normală, în prezență de catalizator pe bază de nichel cu suport de masă refractară, activată cu oxid de magneziu.

Din studiile cinetice efectuate s-a ajuns la concluzia că reacțiile de conversie a metanului cu vapori de apă și bioxid de carbon au loc la viteze aproape egale (timp de contact 0,05 - 0,1 s).

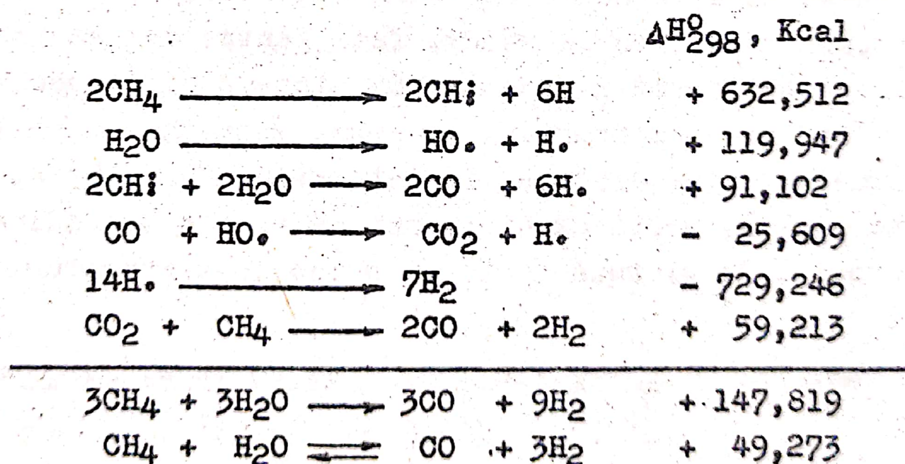
Se presupune că aceste reacții decurg printr-un mecanism radicalic, al cărui stadiu primar îl constituie dehidrogenarea metanului în contact cu catalizatorul în urma reacțiilor dintre atomii de hidrogen adsorbiți pe suprafața nichelului metalic și moleculele de metan, conform următoarei scheme :



$$CH_4 + H_{ads} = CH_3\cdot + H_2$$
$$\cdot CH_3 + H_{ads} = CH_2: + H_2$$
$$:CH_2 + H_{ads} = CH\vdots + H_2$$

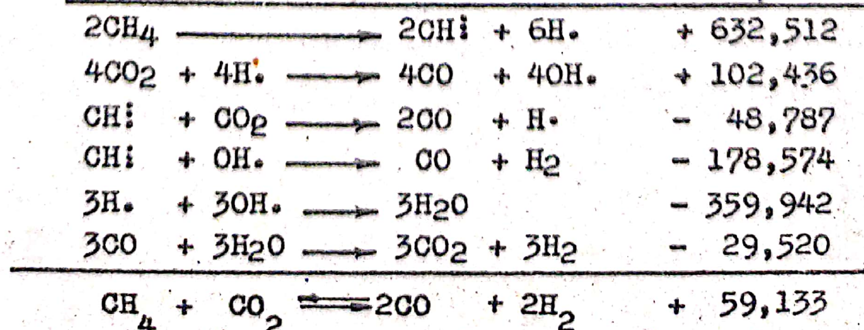
Dehidrogenarea moleculei de metan se realizează cu viteză mare pînă la radicalul metin, care este radicalul cel mai stabil. Mecanismul probabil după care se continuă aceste reacții este următorul :

A. Mecanismul reacției de conversie a CH_4 cu H_2O.



Reacție	ΔH^0_{298}, Kcal
$2CH_4 \longrightarrow 2CH\vdots + 6H$	+ 632,512
$H_2O \longrightarrow HO\cdot + H\cdot$	+ 119,947
$2CH\vdots + 2H_2O \longrightarrow 2CO + 6H\cdot$	+ 91,102
$CO + HO\cdot \longrightarrow CO_2 + H\cdot$	- 25,609
$14H\cdot \longrightarrow 7H_2$	- 729,246
$CO_2 + CH_4 \longrightarrow 2CO + 2H_2$	+ 59,213
$3CH_4 + 3H_2O \longrightarrow 3CO + 9H_2$	+ 147,819
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	+ 49,273

B. Mecanismul reacției de conversie a CH_4 cu CO_2



$2CH_4 \longrightarrow 2CH\vdots + 6H\cdot$	+ 632,512
$4CO_2 + 4H\cdot \longrightarrow 4CO + 4OH\cdot$	+ 102,436
$CH\vdots + CO_2 \longrightarrow 2CO + H\cdot$	- 48,787
$CH\vdots + OH\cdot \longrightarrow CO + H_2$	- 178,574
$3H\cdot + 3OH\cdot \longrightarrow 3H_2O$	- 359,942
$3CO + 3H_2O \longrightarrow 3CO_2 + 3H_2$	- 29,520
$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	+ 59,133

Scanned with OKEN Scanner

Compoziţia medie a gazelor obţinute este dată în tab. III. 10.

Tab. III.10 Conversia metanului la gaz de sinteză.

Nr.		Raportul reactanţilor	Temperatura °C	Timp. de contact s	Compoziţia gazului, %				
					CO	H_2	CH_4	CO_2	H_2O
I.	Teoretic	1 vol. CH_4/ 1 vol. H_2O	700	-	18,0	65,0	8,5	2,8	5,6
	Practic	"	600-750	0,05-0,15	18,6	65,6	8,2	1,9	5,7
II	Teoretic	1 vol. CH_4/ 1 vol. CO_2	800	-	48,7	46,4	2,5	1,3	1,1
	Practic	"	700-800	0,05-0,1	46,9	38,1	8,2	2,8	4,0

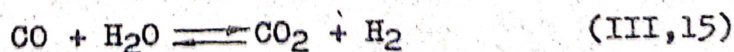
Un factor important care influenţează reacţia III.12 este raportul reactanţilor, H_2O/CH_4; cu cît acest raport este mai mare cu atît procesul de conversie se poate reduce la o temperatură mai scăzută şi se formează o cantitate mai mare de hidrogen fiind favorizată reacţia :



$$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2 \quad \Delta H^0_{298} = +39,44 \text{ Kcal} \quad (III.14)$$

Totodată, o cantitate în exces de vapori de apă este necesară şi pentru a limita reacţia secundară de cracare a metanului la negru de fum, care depunîndu-se pe suprafaţa catalizatorului îi reduce activitatea şi perioada de utilizare. Mărind raportul H_2O/CH_4 la 5 se poate obţine un gaz cu compoziţia : 4,6 % CO, 76 % H_2, 3,8 % CH_4 şi 1,6 % CO_2 . In practică, se lucrează cu raportul H_2O/CH_4 de 1,7-3,5 , în cazul cînd se urmăreşte a se obţine un gaz de sinteză cu un conţinut ridicat de hidrogen (raport $H_2/CO > 2$) utilizat, în special, la obţinerea amestecului de H_2 şi N_2 necesar sintezei NH_3.

Pentru gazul de sinteză cu raportul $H_2/CO < 2$, utilizat în sinteza organică, se efectuează o conversie mixtă a metanului cu vapori de apă şi bioxid de carbon. Prin adăugarea de CO_2, echilibrul :



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad (III,15)$$

este deplasat spre stînga. Prin studii termodinamice au fost stabilite condiţiile de temperatură şi proporţiile reactanţilor (CH_4, $H_2O(v)$ şi CO_2) pentru a se putea obţine gaz de sinteză cu raportul H_2/CO de la 0,5 - 2 .

Scanned with OKEN Scanner

In fig. III.15 este prezentată schema tehnologică de obținere a gazului de sinteză prin conversia metanului cu vapori de apă. Deși gazul metan din țara noastră este destul de pur

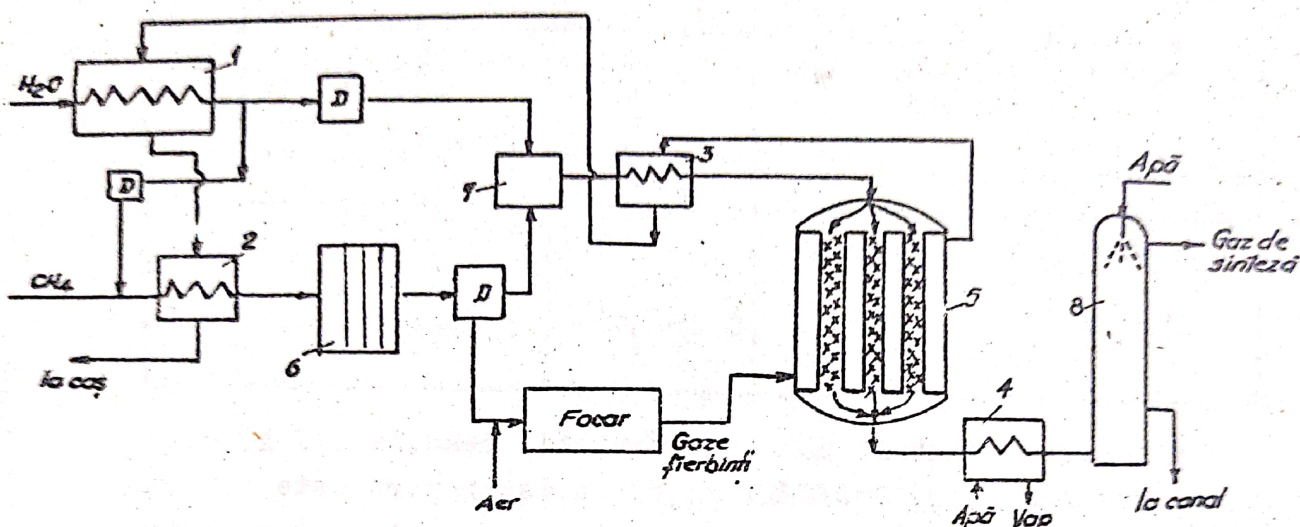
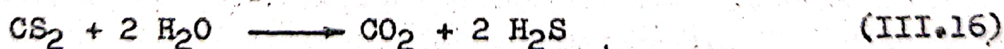


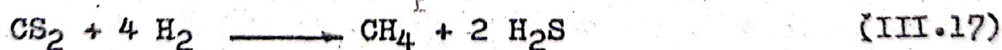
Fig. III.15 Conversia metanului cu vapori de apă.

este necesară o purificare prealabilă de compușii cu sulf, întrucît aceștia sînt otrăvuri puternice pentru catalizator.

In acest scop, metanul este amestecat cu vaporii de apă și preîncălzit pînă la 400°C, în schimbătoare de căldură (1 și 2). Apoi este trecut într-o instalație de purificare (6), formată din turnuri umplute cu oxizi de fier alcalinizat, cu scopul de a transforma compușii organici cu sulf din gaz în hidrogen sulfurat; de exemplu :

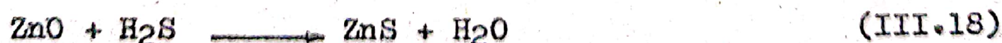


$$CS_2 + 2\,H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2S \qquad \text{(III.16)}$$



$$CS_2 + 4\,H_2 \longrightarrow CH_4 + 2\,H_2S \qquad \text{(III.17)}$$

și turnuri umplute cu oxid de zinc, care rețin hidrogenul sulfurat :



$$ZnO + H_2S \longrightarrow ZnS + H_2O \qquad \text{(III.18)}$$

In continuare, gazul metan purificat este amestecat cu cantitatea necesară de abur (7) și după ce trece printr-un schimbător de căldură (3) este introdus în reactor (5). Reactorul are o construcție tubulară în interiorul tuburilor fiind plasat catalizatorul, iar printre tuburi circulă gaze de arde-

re, pentru menţinerea temperaturii de regim.

Gazele de ardere, înainte de a fi eliminate la coş trec prin schimbătoare de căldură (1-3) preîncălzind astfel reactanţii. Gazul de sinteză rezultat, după ce se răceşte, în schimbătoare de căldură (4) şi turnuri de răcire (8), este trecut la prelucrare.

III.4.1.2. Oxidarea parţială a metanului cu oxigen.

Metoda de conversie a metanului prezintă dezavantajul că se bazează pe reacţii endotermice şi transportul de căldură spre masa de reacţie pune probleme constructive grele şi măreşte consumul de energie. Obţinerea gazului de sinteză prin oxidarea metanului cu oxigen înlătură parţial aceste dificultăţi, întrucît în acest caz procesul se desfăşoară conform reacţiilor:



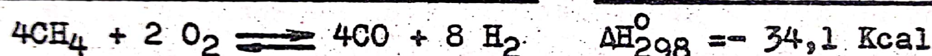
$$CH_4 + 2\,O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -191{,}8 \text{ Kcal} \qquad (III.19)$$



$$2CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 2CO + 6\,H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = +\,98{,}6 \text{ Kcal} \qquad (III.20)$$



$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2\,H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = +\,59{,}1 \text{ Kcal} \qquad (III.21)$$



$$4CH_4 + 2\,O_2 \rightleftharpoons 4CO + 8\,H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -\,34{,}1 \text{ Kcal}$$

sau



$$CH_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -\,8{,}5 \text{ Kcal} \qquad (III.22)$$

Deci reacţia este uşor exotermă şi prin urmare procesul poate fi condus autotermic. Pentru a obţine o anumită valoare a raportului H_2/CO şi absenţa negrului de fum se variază parametrii de regim: presiunea, temperatura şi raportul reactanţilor. Cel mai adesea oxidarea metanului la gaz de sinteză, în absenţa catalizatorului, este condusă la 1300°C, 20 at. şi raportul O_2/CH_4 egal cu 0,55.

III.4.1.3. Oxidarea parţială a metanului, simultan cu conversia cu vapori de apă.

Intrucît, la oxidarea parţială a metanului este recomandabil a se adăuga o cantitate de vapori de apă în vederea combaterii formării şi depunerii negrului de fum, metoda cea mai des utilizată în practica industrială pentru obţinerea gazului de sinteză este conversia simultană a metanului cu oxigen şi vapori de apă. Această metodă se realizează la temperaturi de 850°C, în reactoare confecţionate din material refractar, umplute cu catalizator de nichel pe suport de oxid de magneziu (fig. III.16).

Scanned with OKEN Scanner

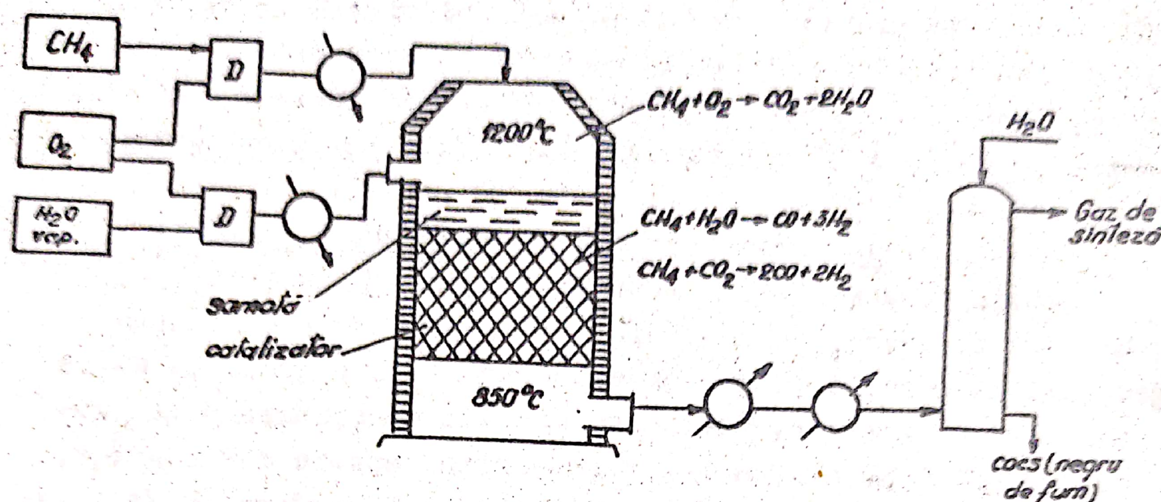


Fig. III.16 Conversia simultană a metanului cu oxigen și vapori de apă.

III.4.2. Domenii de utilizare.

Indiferent de metoda de obținere, gazul de sinteză nu se livrează ca atare; se folosește în cadrul aceluiași combinat, în diverse scopuri dintre care se remarcă :

- obținerea amestecului de azot și hidrogen necesar sintezei amoniacului (v.partea a III-a);
- sinteza hidrocarburilor lichide și solide (procedeul Fischer-Tropsch);
- fabricarea alcoolului metilic și a alcoolilor superiori;
- obținerea de alcooli, aldehide, acizi prin sinteza "oxo" ;
- separarea hidrogenului și a oxidului de carbon etc.

III.4.2.1. Hidrocarburi din gaz de sinteză (procedeul Fischer-Tropsch).

In 1923 Franz Fischer și Hans Tropsch au arătat că se pot obține substanțe organice prin hidrogenarea oxidului de carbon, în prezență de catalizator pe bază de fier activat cu alcali. Acest proces a fost denumit "Synthol", iar produsul "Synthin" (ulei sintetic). La 100-150 at și circa 400°C produsul era format în principal din compuși oxigenați și mici cantități de hidrocarburi; cînd presiunea a fost redusă la circa 7 at. produsele de reacție conțineau hidrocarburi parafinice și monoolefinice, cu mici cantități de compuși oxigenați.

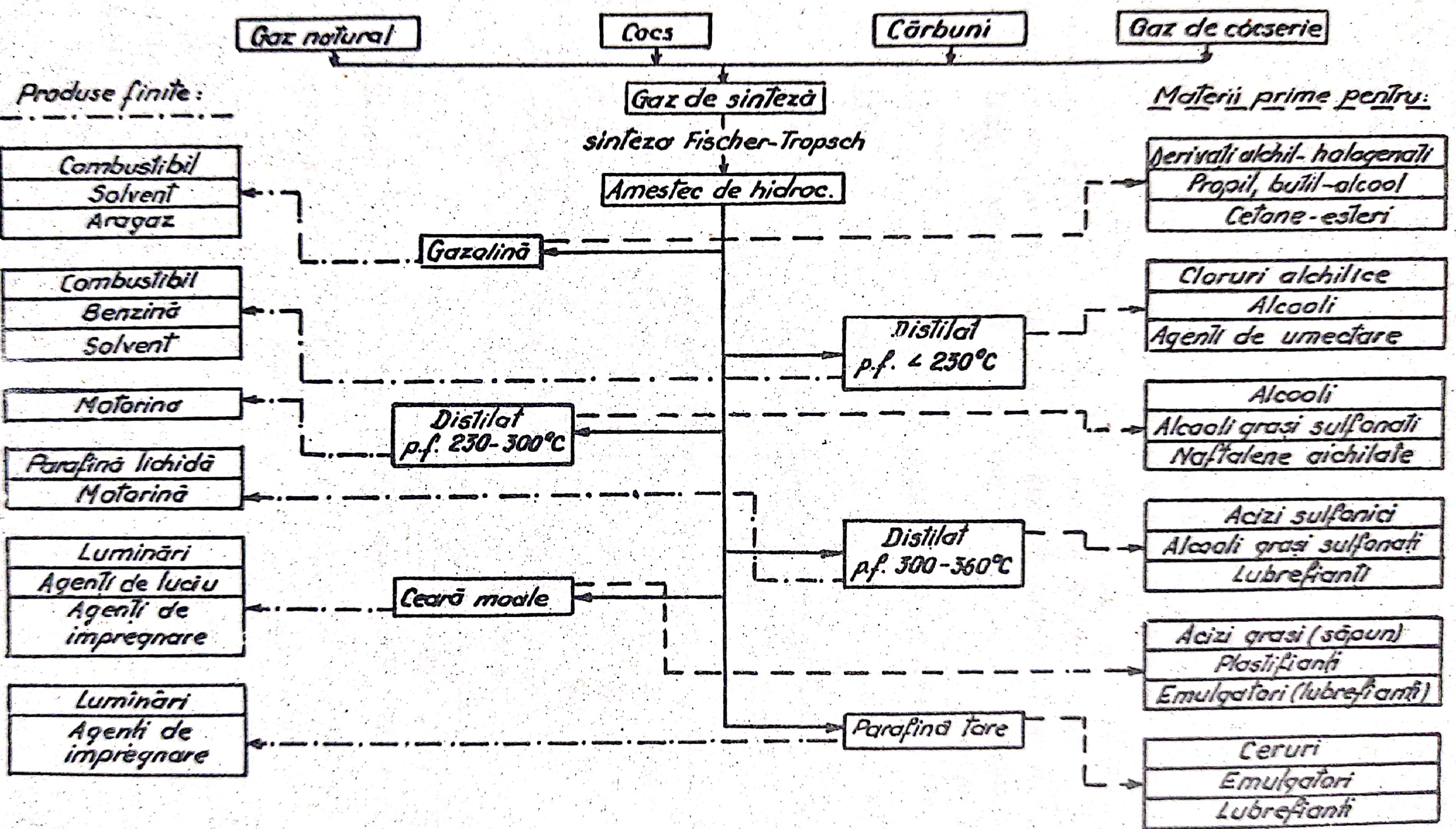


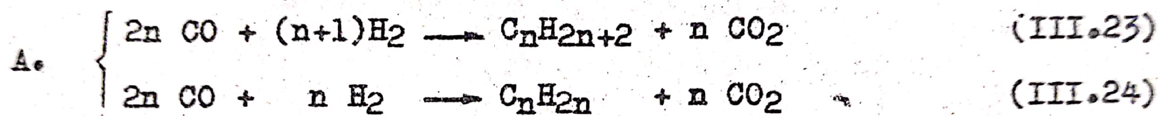
Fig.III.17-Direcții de valorificare a produselor rezultate prin sinteza Fischer - Tropsch.

Scanned with OKEN Scanner

Din cercetările efectuate ulterior s-a stabilit că distribuția componentelor din produsul final poate fi variată mult, prin schimbarea catalizatorului și a condițiilor de lucru, astfel încît să predomine hidrocarburile sau compușii oxigenați.

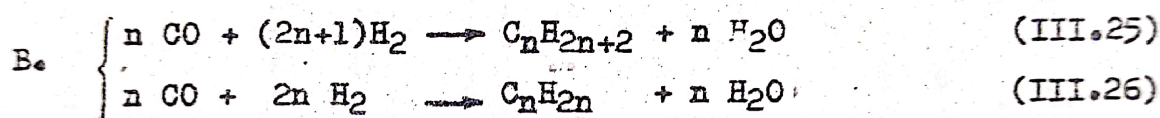
Deși, sinteza Fischer-Tropsch, în prezent nu este economică pentru țara noastră, studierea ei prezintă o importanță deosebită întrucît poate conduce la obținerea unor produse de mare utilitate practică (fig. III.17) folosind drept materii prime cărbunii de pămînt sau gazele naturale, care pot înlocui astfel țițeiul.

Reacțiile principale care au loc în sinteza hidrocarburilor depind de raportul CO/H_2, temperatură, presiune și catalizatorul utilizat, putînd fi exprimate în general, prin următoarele ecuații :



A. $2n\ CO + (n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + n\ CO_2$ (III.23)

$2n\ CO + n\ H_2 \longrightarrow C_nH_{2n} + n\ CO_2$ (III.24)



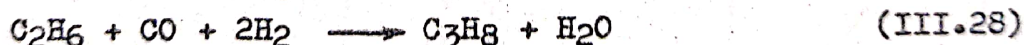
B. $n\ CO + (2n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + n\ H_2O$ (III.25)

$n\ CO + 2n\ H_2 \longrightarrow C_nH_{2n} + n\ H_2O$ (III.26)

Energiile libere, pentru reacțiile care conduc la formare de CO_2 sînt negative la temperaturi sub 430°C; reacțiile care conduc la formare de apă sînt mai puțin favorabile, însă au energii libere negative sub circa 350°C. Aceasta este numai în parte valabil deoarece reacțiile de formare a unor hidrocarburi superioare nu au loc într-o singură treaptă. Totuși, dacă se consideră reacțiile intermediare ca :



$CH_4 + CO + 2H_2 \longrightarrow C_2H_6 + H_2O$ (III.27)



$C_2H_6 + CO + 2H_2 \longrightarrow C_3H_8 + H_2O$ (III.28)

ecuația (III.27) are energia liberă negativă pînă la circa 330°C, iar ecuația (III.28) pînă la 370°C.

La formarea parafinelor, curbele ce reprezintă variația energiei libere de formare în funcție de temperatură sînt aproximativ linii drepte și paralele; cu creșterea greutății moleculare se deplasează spre valori numerice pozitive din ce în ce mai mari, în mod descrescător, avînd tendința unei limite în apropierea liniei pentru n-eicosan (fig. III.18).

Curbele pentru variația energiei libere de formare a hidrocarburilor monoolefinice (fig. III.19) în raport cu numărul

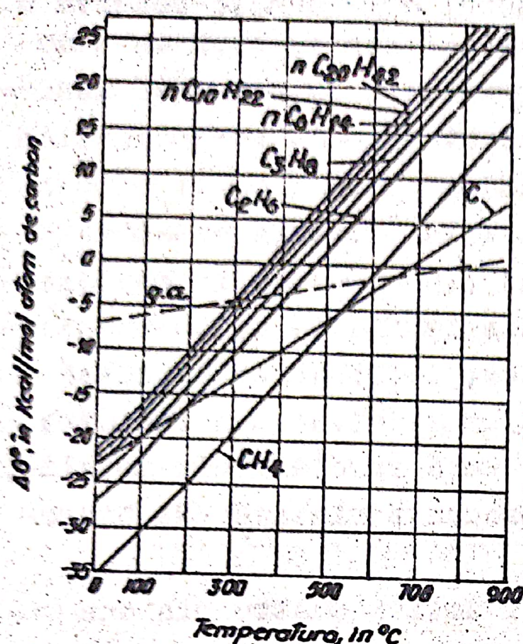


Fig. III.18. Energiile libere de formare pentru parafine (apa ca produs oxigenat). Energiile libere pentru reacţiile de tip A (CO_2 ca produs oxigenat) pot fi obţinute prin adăugarea energiei libere a reacţiei gazului de apă : $H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2$ (g.a.) la energia liberă a reactanţilor de tip B.

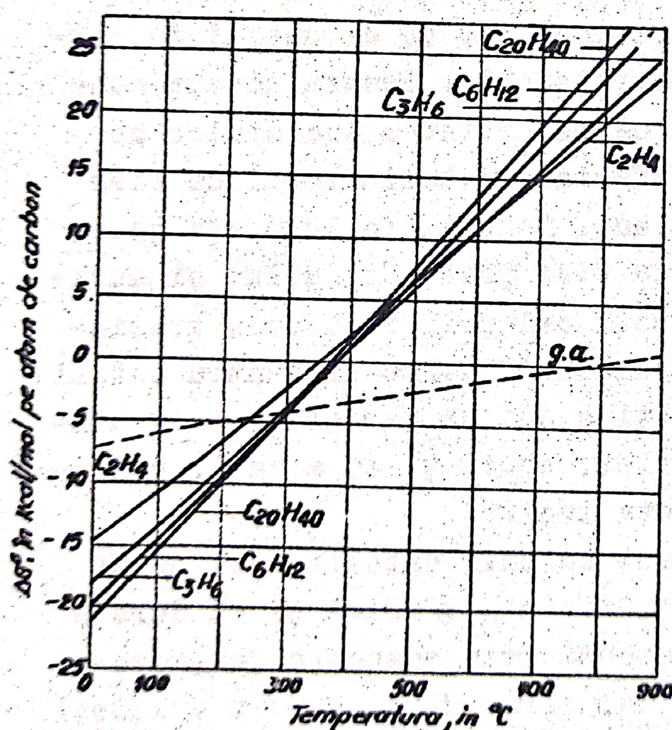


Fig. III.19 Energiile libere de formare pentru olefine după reacţii de tip B (apa ca produs oxigenat). Energiile libere pentru reacţii de tip A (CO_2 ca produs oxigenat) pot fi obţinute prin adăugarea energiei libere a reacţiei gazului de apă (g.a).

atomilor de carbon din moleculă, îşi schimbă atît panta, cît şi sensul variaţiei: pînă la circa 300°C prezintă valori numerice negative din ce în ce mai mari cu creşterea greutăţii moleculare, în timp ce după 400°C (cu excepţia etilenei) se inversează.

Deci, în sinteza Fischer-Tropsch, după cum se observă din curbele prezentate, limita superioară de temperatură este de circa 400°C și întrucît creșterea presiunii favorizează desfășurarea reacțiilor, apare că nu există limită termodinamică pentru maximul de greutate moleculară a hidrocarburii care se formează. In practică, spre exemplu : în prezența catalizatorului de Co și ThO_2, la presiunea de 1,5 at se obțin randamente mari în benzină; la 5 at în produsele finale se obțin cantități importante de produse uleioase; la 15 at se formează randamente mari de parafine solide. La presiuni mai ridicate 30-300 at, în prezența unor catalizatori speciali (Ru metalic) în produsele de reacție se găsesc procente ridicate de hidrocarburi aromatice și izoparafinice.

In general, toți catalizatorii activi pentru sinteza Fischer-Tropsch se găsesc în grupa a VII-a a sistemului periodic. Astfel: Fe, Ni, Co și Ru au fost folosiți în acest scop. Catalizatorul original, pe bază de fier, folosit în sinteză își pierdea rapid activitatea ca rezultat al depunerii de carbon și hidrocarburi grele pe suprafața sa. Pentru aceste considerente și datorită faptului că majoritatea lucrărilor au fost conduse la presiunea atmosferică, catalizatorul de fier a fost ignorat în următorii 10 ani. Totuși, în 1936 s-a găsit că randamentul pe catalizator de fier poate fi dublat și durata de utilizare crescută de cîteva ori prin ridicarea presiunii la circa 15 at. Aceasta a renăscut interesul pentru catalizatorii de acest tip și după cîțiva ani de cercetări, s-a stabilit că unii catalizatori de fier, activați cu alcali, pot avea o durată de acțiune de cîteva luni.

Pe de altă parte, s-a găsit că unii catalizatori de Ni și Co sînt activi chiar la presiunea atmosferică și că durata lor de funcționare poate fi crescută prin adăugare de promotori: Al_2O_3, ThO_2, MgO, ZnO și folosirea drept suport a kisselgurului sau a oxidului de aluminiu hidratat. Catalizatorul care a dat cele mai bune rezultate în practică, la presiuni de 1,5-12 at, are următoarea compoziție : 100 p Co, 5 p ThO_2, 8-11 p MgO și 180-220 p kisselgur.

Din cauza efectelor defavorabile ale temperaturilor ridicate asupra stabilității, selectivității și activității catalizatorilor, limita superioară, prescrisă termodinamic, nu este admisă în practică; pentru catalizatorii pe bază de Fe temperatura de reacție trebuie menținută la 270-330°C, iar pentru

cei pe bază de Ni și Co între 170-200°C.

Avînd în vedere faptul, că reacțiile de sinteză a hidrocarburilor sînt puternic exoterme, eliminarea rapidă a căldurii de reacție a constituit o problemă destul de dificilă pentru realizarea procesului la scară industrială. Se folosesc în acest scop: fie reactoare tubulare, formate din circa 2000 tuburi înguste (Ø = 15-16 mm), în care se introduce 8-10 m^3 catalizator, fie reactoare cu catalizator în strat fluidizat prevăzute cu serpentine prin care circulă apă de răcire. Căldura de reacție este deci eliminată prin utilizarea ei la producerea vaporilor de apă, obținîndu-se circa 5 kg abur pe kg produs lichid format; randamentul în hidrocarburi putînd ajunge la 180 g/m^3 , respectiv 92 % din cel teoretic.

Produsul obținut este format dintr-un amestec gazos de parafine și olefine (C_3-C_4), benzină (punct de fierbere pînă la 180°C) cu cifră octanică de la 40 la 90 după natura catalizatorului; carburant Diesel de înaltă calitate (punct de fierbere 180-230°C); fracțiuni lichide cu limite de fierbere 230-320°C și hidrocarburi solide, utilizate în diferite domenii (fig. III.17).

III.4.2.2. Alcoolul metilic.

Alcoolul metilic constituie o materie primă importantă pentru fabricarea aldehidei formice, dimetilsulfatului, metilaminei, acidului acrilic, esterilor metilici, inhibitorilor, antigeluri, firnisuri, coloranți etc. In stare pură este utilizat ca solvent sau ca aditiv la carburanți.

Adăugarea de alcool metilic la benzină produce o creștere a cifrei octanice atît timp cît proporția de alcool nu depășește 40 %, totuși în tehnică nu se admit amestecuri peste 10 % întrucît sînt puțin stabile. In țările care nu au o producție proprie de benzină se utilizează uneori drept carburant amestecul de alcool metilic și alcooli superiori, care se poate obține direct prin sinteză; însă în acest caz crește consumul de carburant deoarece puterea calorică a metanolului este jumătate din cea a benzinei (Q_{CH_3OH}=4665 Kcal/Kg; $Q_{benzină}$ = 10.500 Kcal/Kg).

Metode de obținere.

Pînă nu demult, metanolul era obținut ca produs secundar la distilarea lemnului; astăzi, acesta este fabricat aproape

în exclusivitate din gazul de sinteză, conform reacţiei :



$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH_{(v)} \qquad \Delta H^0_{298} = -21,68 \text{ Kcal} \qquad (III.29)$$
$$\Delta G^0_{298} = -5,96 \text{ Kcal}$$

Reacţia fiind exotermă şi avînd loc cu o contracţie de 2/3 din volum, conversia la metanol este favorizată de scăderea temperaturii şi folosirea presiunilor înalte. Din tab. III.11 se constată că, la presiunea atmosferică, la 0°C echilibrul este deplasat puternic spre formare de metanol, iar la circa 200°C conversia metanolului la echilibru este neglijabilă. Pe de altă parte, este ştiut faptul că, viteza de reacţie creşte cu temperatura, deci pentru ca procesul să fie rentabil în practică, în funcţie de natura catalizatorului sînt necesare temperaturi de 200-400°C. De asemenea, din datele prezentate în tab. III.11

Tab. III.11 Valori termodinamice în sinteza metanolului.

Variaţia constantei de echilibru cu temperatura		Efectul presiunii asupra conversiei la echilibru, la 573°K	
Temperatura °K	K_p*	Presiunea at	Conversia la echilibru, %
273	527,45	10	0,0
373	10,80	25	1,7
473	$1,695 \cdot 10^{-2}$	50	8,0
573	$2,316 \cdot 10^{-4}$	100	24,2
673	$1,091 \cdot 10^{-5}$	200	48,7
		300	62,3

* Pentru determinarea constantei de echilibru: $K_p = f_{CH_3OH} / f_{CO} \cdot f^2_{H_2}$, se pot utiliza fugacităţile, întrucît procesul decurge la presiuni înalte; în domeniul temperaturilor utilizate în practică, valori aproximative ale constantei de echilibru pot fi calculate cu ajutorul relaţiei :

$$\log K = \frac{5304}{T} - 12,89$$

şi fig. III.20 se observă că la presiuni sub 25 at procentul de transformare este nul şi devine apreciabil numai la presiuni mari, circa 200-300 at.

In afară de reacţia principală, pot avea loc şi o serie de reacţii secundare (tab. III.12).

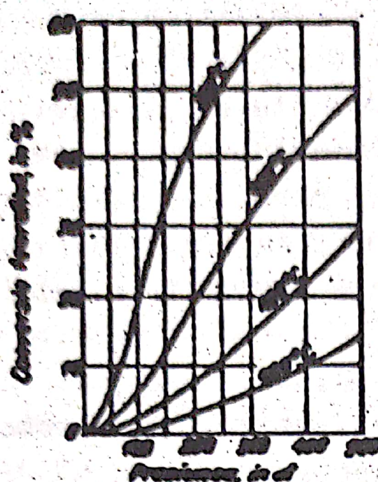


Fig. III.20 Conversia teoretică în metanol, funcţie de presiune şi temperatură.

Din tab. III.12 rezultă că formarea parafinelor este favorizată termodinamic mai mult decît reacţia de formare a metanolului la toate temperaturile; în schimb, presiunile ridicate favorizează formarea metanolului.

Tab. III.12 Reacţii posibile în sinteza metanolului.

Reacţia	ΔH^o_{298}, Kcal	ΔG^o_{298}, Kcal	ΔH^o_{600}, Kcal	ΔG^o_{600}, Kcal	Nr
$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$	-21,68	- 5,9	-24,25	+10,8	III.29
$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O(v)$	-49,25	-33,95	-52,04	-17,27	III.30
$2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$	-59,11	-40,78	-61,30	-21,22	III.31
$2CO + 5H_2 \rightleftharpoons C_2H_6 + 2H_2O(v)$	-82,96	-51,52	-87,58	-17,58	III.32
$CO + H_2 \rightleftharpoons CH_2O$	-	-	- 2,52	+15,14	III.33
$CH_2O + H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$	-20,4	-12,5	-21,50	- 4,01	III.34
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-10,3	-6,80	9,29	- 3,93	III.35
$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C(s)$	-41,22	-28,64	-41,46	-15,73	III.36
$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$	-11,83	-	-14,49	+14,91	III.37

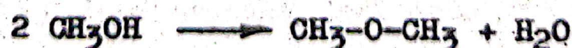
In plus, sînt posibile şi alte reacţii secundare ca :

a) Reacţia ulterioară a metanolului cu CO conducînd la alcooli superiori :



$$CH_3OH + nCO + 2nH_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_nOH + nH_2O$$

b) Formarea de dimetil eter prin eliminare de apă din metanol :



$$2\ CH_3OH \longrightarrow CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 + H_2O$$

c) Deshidratarea alcoolilor superiori cu formare de olefine :



$$C_nH_{2n+1}OH \longrightarrow C_nH_{2n} + H_2O$$

d) Reacţia dintre alcooli şi acizi cu formare de esteri etc.

Deci, obţinerea metanolului este posibilă numai prin folosirea unui catalizator selectiv, care să favorizeze reacţia principală şi să inhibe reacţiile secundare.

In literatura de specialitate sînt descrise diferite tipuri de catalizatori, totuşi în practică numai două tipuri au dat rezultate acceptabile şi anume: catalizatorii pe bază de zinc şi cei pe bază de cupru.

I. Oxidul de zinc pur este un catalizator slab, însă activitatea sa poate fi mult mărită prin adăugarea unui promotor: Cr_2O_3, MgO, CdO, Al_2O_3, ThO_2. Catalizatorul cel mai des utilizat este ZnO activat cu Cr_2O_3; activitatea unui astfel de catalizator este maximă la un procent de 25-30 % Cr_2O_3, însă în practică se utilizează un catalizator cu circa 11 % Cr_2O_3 întrucît acesta are o selectivitate mult mai mare decît un catalizator cu un procent mai ridicat de Cr_2O_3.

Selectivitatea catalizatorului ca şi puritatea metanolului obţinut este puternic afectată de prezenţa impurităţilor. Astfel, urme de Fe sau Ni favorizează reacţiile de formare ale metanolului, iar prezenţa substanţelor alcaline favorizează sinteza alcoolilor superiori. Catalizatorii pe bază de ZnO şi Cr_2O_3 nu sînt însă sensibili la impurităţile din gaze, cum ar fi H_2S, H_3P, H_3As etc. In general, în prezenţa catalizatorilor de acest tip, reacţia de sinteză a metanolului poate fi condusă, cu randamente bune, la temperaturi de 300-400°C şi presiuni de 250-300 at.

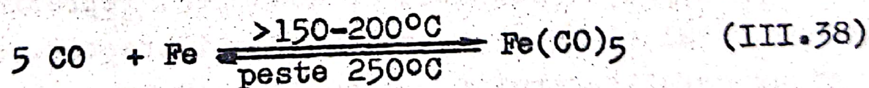
II. Un alt tip important de catalizator este cel pe bază de cupru, activat cu Cr_2O_3, ZnO, Al_2O_3 sau urme de alcali ; spre exemplu un catalizator ternar : CuO-ZnO-Cr_2O_3 este considerat a fi foarte activ. Catalizatorii pe bază de cupru prezintă următoarele avantaje : sînt activi la temperaturi sub 300°C (unde catalizatorii pe bază de Zn nu au o activitate apreciabilă), pot conduce la conversii rentabile în metanol la presiuni relativ joase (50 at) şi inhibă complet reacţiile de formare a metanului.

Aceşti catalizatori sînt însă susceptibili la supraîncălziri şi impurităţile din gaze; de ex: sînt rapid şi permanent otrăviţi de compuşii cu sulf, din care cauză folosirea lor în practică este limitată. In ultimii 10 ani, au fost puse în

funcţiune fabrici de obţinere a metanolului la presiune joasă (50 at) pe bază de astfel de catalizatori (în SUA, Anglia şi RDG) însă nu au fost publicate date complete asupra compoziţiei catalizatorului.

In general, cinetica procesului de obţinere a metanolului este complicată; limitarea reacţiei in sinteză apare a fi reacţia dintre moleculele adsorbite pe suprafaţa catalizatorului. S-a constatat că atunci cînd în amestecul de reacţie se găseşte mai mult oxid de carbon decît valoarea stoechiometrică, randamentul în metanol scade. In mod similar, cînd hidrogenul este în exces faţă de valoarea stoechiometrică, el poate fi un factor de creştere a randamentului. Explicarea pare a fi aceea că oxidul de carbon este mai puterni^ adsorbit decît hidrogenul, aşa că în scopul de a obţine un amestec stoechiometric ($2H_2/CO$) pe suprafaţa catalizatorului, raportul în fază gazoasă trebuie să fie mai mare. S-a observat de asemenea, că mici cantităţi de CO_2 în amestecul de reacţie favorizează conversia la metanol deoarece descreşte formarea eterului metilic, reduce transformarea CO la CO_2 şi permite un control mai bun al temperaturii, în sinteză. In practică, raportul H_2/CO variază între 2:1 şi 3:1 după tipul catalizatorului; se dă mai jos un exemplu al compoziţiei amestecului de reacţie: 28,8 % CO; 63,7 % H_2 şi 7,5 % CO_2, CH_4, N_2 folosit în cazul catalizatorilor de ZnO şi Cr_2O_3.

De asemenea, trebuie evitat pătrunderea în zona de reacţie a pentacarbonilului de fier, care se poate forma datorită acţiunii oxidului de carbon asupra fierului din materialul din care e confecţionat utilajul, conform reacţiei :



$$5\,CO + Fe \underset{peste\ 250^{o}C}{\overset{>150-200^{o}C}{\rightleftharpoons}} Fe(CO)_5 \qquad (III.38)$$

Pentacarbonilul de fier, pătruns în zona de reacţie unde temperatura este de 300-400°C, se descompune punînd în libertate fier, care se poate depune pe suprafaţa catalizatorului reducîndu-i activitatea, sau poate activa desfăşurarea reacţiilor secundare, în special III-30 şi III.31, care au loc cu mare degajare de căldură, fapt ce poate conduce la supraîncălziri locale şi chiar la explozii. Pentru a evita pătrunderea pentacarbonilului de fier în reactor, înaintea acestuia se plasează un filtru prevăzut cu cărbune activ.

In afară de temperatură, presiune, natura catalizatorului

şi compoziţia gezelor, gradul de conversie este influenţat şi de viteza volumetrică şi anume pe măsură ce viteza de trecere a amestecului gazos prin reactor creşte, procentul de conversie scade. Totuşi, în practica industrială se lucrează cu viteze volumetrice destul de mari (10.000-30.000 l/oră.l cataliz.) în scopul de a obţine productivităţi rentabile; mărirea productivităţii se explică prin faptul că viteza volumetrică creşte mai repede decît scade procentul de conversie, care în acest caz este 5-20 %. După separarea metanolului format din gazele de reacţie acestea sînt reîntoarse în circuit (fig. III.21).

Amestecul de reacţie, în prealabil purificat, este comprimat la circa 250-300 at în compresorul cu cinci trepte (1) şi trecut apoi prin separatorul de ulei (3) şi prin filtru cu cărbune activ (5) pentru a reţine $Fe(CO)_5$ din gaze. Instalaţia poate fi prevăzută cu două separatoare de ulei şi două filtre, unul care funcţionează şi unul de rezervă.

Din filtrul (5) gazele trec într-o conductă centrală, unde se unesc cu gazele recirculate, care sînt transportate cu compresorul (2). Amestecul de gaze trece din nou printr-un separator de ulei (4) şi apoi în distribuitorul (6). Cea mai mare parte din gaze întră în schimbătorul de căldură (7) unde se preîncălzeşte pînă la 320°C şi apoi este introdus în coloana de sinteză (8) (schema şi principiul de funcţionare a coloanei de sinteză sînt prezentate în fig. III.22).
Restul de gaze intră direct în coloana de sinteză, pe la partea inferioară. La începutul ciclului de fabricaţie, cînd catalizatorul este proaspăt, cantitatea de gaze reci reprezintă 20-40 % din volumul total al gazelor, scăzînd apoi treptat, odată cu îmbătrînirea catalizatorului, pînă la 5-10 %.

Gazul reacţionat trece prin schimbătorul de căldură (7) şi răcitorul (9), unde se răceşte pînă la 30°C, iar apoi în separatorul (12) în care se separă metanolul condensat. Cea mai mare parte din gazele necondensate sînt recirculate, iar o mică parte sînt eliminate în atmosferă, pentru a menţine procentul de gaze inerte în anumite limite (max. 10 %).

Cu ajutorul ventilului (14), în separatorul (13) metanolul brut este destins la presiunea atmosferică, pentru a fi eliberat de gazele dizolvate în el, apoi este trimis cu ajutorul pompei (15) la filtrul (16) şi de aici la secţia de purificare.

După compoziţia gezelor iniţiale şi a condiţiilor de lucru utilizate se obţine un metanol brut cu următoarea

Fig. III.21 Schema tehnologică pentru sinteza metanolului la presiune înaltă

Scanned with OKEN Scanner

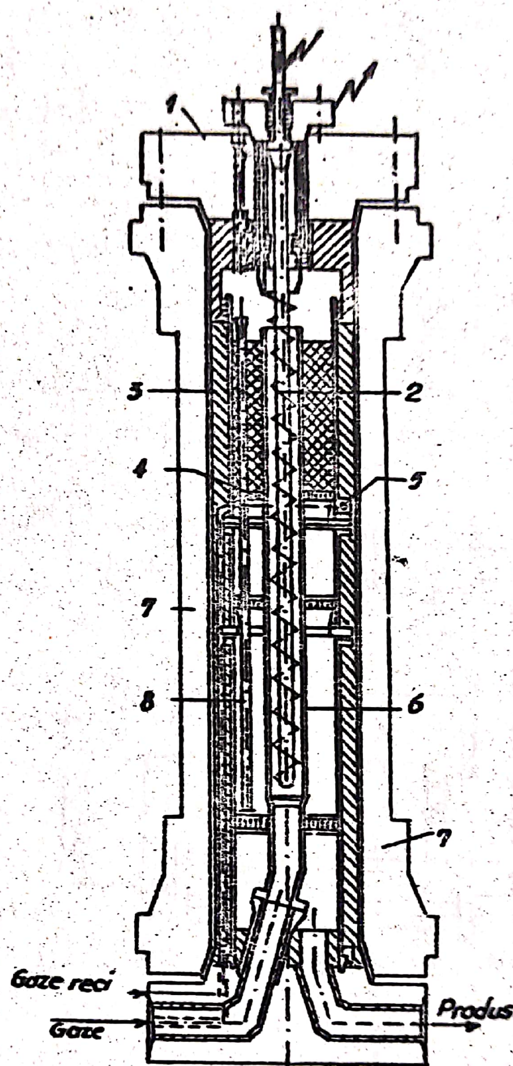


Fig.III.22-Reactor pentru sinteza metanolului,cu preîncălzire separată a gazelor de reacție: 1-capac; 2-spirală de încălzire; 3-izolație; 4-grătar; 5-inel de distribuție pentru gaze; 6-teaca schimbătorului de căldură; 7-mantaua coloanei; 8-termoelemente.

compoziţie : 88-92 % metanol; 6-8 % apă; 1,5-2 % eter dimetilic şi 0,8-1 % alcooli superiori.

Indepărtarea eterului dimetilic se realizează într-o coloană de rectificare (17) în care pe la capul coloanei distilă eterul, iar pe la blază se separă alcolului metilic, care după răcire este tratat cu o soluţie de permanganat de potasiu 1 %, sau cu un alt oxidant (19) pînă se decolorează complet. Metanolul astfel tratat este lăsat să decanteze (20) de produsele formate prin oxidare şi apoi este fracţionat în coloana (18).

Depozitarea metanolului se face în rezervoare de oţel, în atmosferă de azot uscat. Proprietăţile produsului finit,conform STAS 6552-73 sînt prezentate în tab. III.13.

Fiind inflamabil şi toxic - produce otrăviri grave şi chiar pierderea vederii; în secţiile de fabricare şi de prelucrare trebuiesc luate măsuri speciale contra incendiilor şi pentru protecţia muncii (limita admisibilă în aerul din secţie fiind de 0,05 mg/l).

Intrucît peste 50 % din metanolul obţinut este utilizat în cadrul aceleeaşi întreprinderi, la fabricarea aldehidei formice, în continuare ne vom ocupa pe scurt, de tehnologia acestei substanţe.

III. 4.2.2.1. Aldehida formică.

In condiţii normale de temperatură şi presiune, aldehida formică este un gaz incolor, cu miros înţepător şi gust arzător; dintre caracteristicile mai importante amintim :

- densitatea la 20°C 0,815;
- temperatura de fierbere . . . . - 21°C;
- temperatura de solidificare . . . . - 92°C;
- căldura de combustie . . . . 134,1 Kcal/mol;
- căldura de formare . . . . - 28,48 "
- solubilitatea în apă, la 18°C . . . . . . 50 g/100 ml.

In tehnică, sub denumirea de aldehidă formică sau formol se înţelege o soluţie de circa 29-37 % CH_2O; caracteristicile calitative ale formolului, conform STAS 77-72 sînt prezentate în tab. III.14.

Formaldehida pură sau în soluţie, la temperatura camerei, este instabilă; se hidratează cu formare de metilen glicol, $CH_2(OH)_2$ şi trioximetilenglicol $HOCH_2OCH_2OCH_2OH$, care apoi trece uşor în polioximetilenglicoli, $H(CH_2O)_nOH$.

Din datele obţinute de Auerbach asupra variaţiei în timp a greutăţii moleculare medii a formaldehidei în soluţie s-a

Tab. III.13 Condițiile tehnice de calitate a metanolului.

Nr. crt.	Calitatea	Superioară	I	II
1.	Aspect	lichid limpede, fără suspensii		
2.	Miros	caracteristic		
3.	Culoare, °H max.	5	5	5
4.	Miscibilitate cu apă	în orice proporție, fără opalescență		
5.	Densitate relativă, d_4^{20}	max. 0,7915	max. 0,7925	0,7925–0,810
6.	Distilare :			
	-punct de fierbere inițial, °C min.	64	64	53
	- punct de fierbere final, °C max.	64,7	65	68
	-între punctul de fierbere inițial și cel final, distilă % vol. min.	99	99	95
7.	Aldehide și cetone (CH_3COCH_3) % max.	0,003	0,003	0,05
8.	Reacția cu $KMnO_4$,minute min.	50	30	-
9.	Reacția cu H_2SO_4,minute min.	10	10	10
10.	Aciditate (HCOOH), % max.	0,002	0,002	0,02
11.	Alcalinitate (NH_3), % max.	0,002	0,002	-
12.	Fier, % max.	0,00002	0,00003	-
13.	Apă, % max.	0,03	0,05	-
14.	Reziduu la evaporare, % max.	0,001	0,001	0,01

Scanned with OKEN Scanner

stabilit că odată cu creșterea concentrației soluției de formol crește conținutul de trimer (fig. III.23) respectiv polioximetilene inferioare (n = 3÷8) care avînd o solubilitate mai mică decît formaldehida se separă sub formă de pulbere albă, ceea ce explică tulburarea în timp a soluțiilor concentrate de formol.

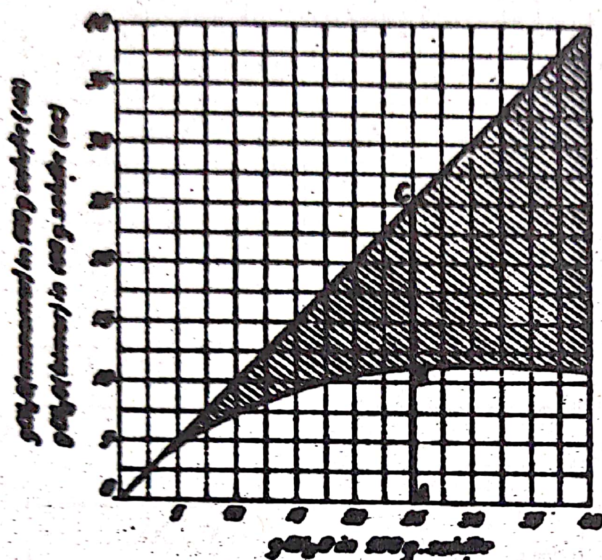


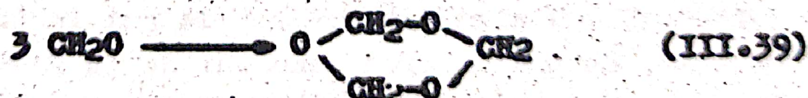
Fig. III.23 Repartizarea conținutului de formaldehidă din soluție între monomer și trimer.

Pentru a evita polimerizarea în soluție a formaldehidei se stabilizează prin adăugare de 6-15% în greutate, alcool metilic.

Formaldehida se poate păstra și transporta și în stare solidă, sub forma amestecului de polioximetilenglicoli, în care n are valoarea cuprinsă între 8-100, denumit paraformaldehidă sau paraform; aceasta se poate obține prin concentrarea în vid a soluțiilor de aldehidă formică.

Paraformaldehida conține 93-99 % CH_2O; prin încălzire la 140-180°C se produce depolimerizarea și rezultă aldehida formică.

Uneori formaldehida poate fi obținută și comercializată și sub forma unui trimer ciclic, conform reacției :



(III.39)

Trioxanul, care se prezintă sub forma unei substanțe albe, (p.f.= 63°C) se obține prin distilarea soluției concentrate de aldehidă formică (peste 60 %) în prezența unui acid mineral drept catalizator (aproximativ 2 % H_2SO_4). Produsul brut, obținut la distilare, este un amestec de trioxan și soluție de aldehidă formică, din care trioxanul poate fi izolat prin extracție cu un solvent nemiscibil cu apa, de exemplu CH_2Cl_2. Trioxanul brut poate fi purificat prin distilare, la presiune

Tab. III.14 Condiţiile tehnice de calitate a aldehidei formice tehnice.

Nr. crt.	Tipul	37	29
1.	Aspect	lichid limpede, incolor, lipsit de suspensii.	
2.	Miros	înţepător caracteristic	
3.	Culoare, °H max.	10	-
4.	Aldehidă formică, %	37,0 ± 0,3	29,0 ± 0,5
5.	Alcool metilic, %	10 12	2 ± 0,2
6.	Aciditate (HCOOH), % max.	0,02	0,02
7.	Reziduu la calcinare, % max.	0,002	0,002
8.	Fier (Fe), % max.	0,0004	0,001
9.	Cloruri (Cl), % max.	0,001	0,001

atmosferică, întrucît fierbe fără descompunere la circa 115°C.

In absenţa catalizatorilor, la temperaturi sub 250°C gradul de depolimerizare este mic, dar în soluţii este uşor depolimerizat de acizi tari, însă este inert la alcali.

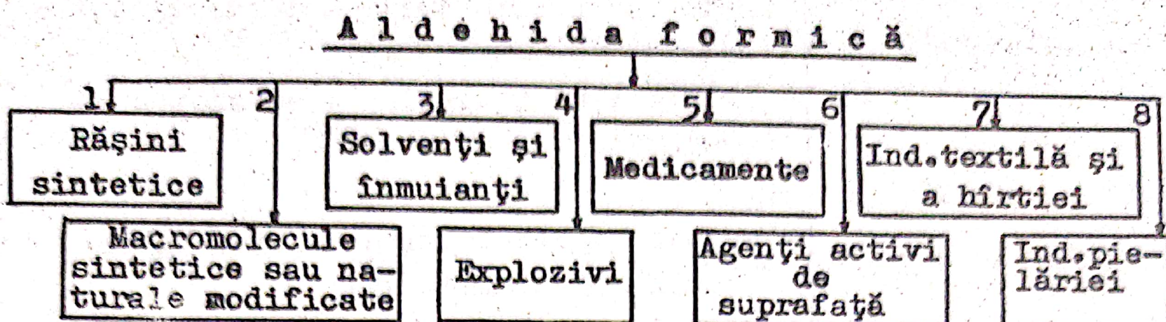
Se utilizează ca sursă de aldehidă formică, în reacţii care au loc în mediu neapos.

In schema din fig. III.24 sînt prezentate domeniile de utilizare a aldehidei formice

Producţia de aldehidă formică la noi în ţară, a început la Combinatul de prelucrarea lemnului de la Reşiţa, folosind drept materie primă alcool metilic rezultat ca sub-produs din distilarea lemnului; însă, întrucît, acesta din urmă se obţine în proporţie mică (circa 2 %), cantitatea de aldehidă formică care se putea obţine era redusă şi rentabilitatea procesului destul de scăzută. In anul 1941 s-a realizat pe cale industrială pentru prima dată în România, la Copşa-Mică, fabricarea directă a aldehidei formice prin oxidarea catalitică a metanului :



$$CH_4 + O_2 \rightleftharpoons CH_2O + H_2O \qquad \Delta H^0_{298} = -50,3 \text{ Kcal} \qquad (III.40)$$



1. Răşini sintetice:
- fenoli, crezoli, uree, anilină, melamină + formol → fenoplaste, aminoplaste, răşini melaminice;
- cetone + formol → vinilcetone → răşini de polimerizare;
- acetilenă + ald.formică → butandiol → butadienă → cauciuc;
- izobutilenă + ald.formică → 4,4 dimetil-1,3 dioxan → izopren;

2. Macromolecule sintetice şi naturale modificate:
- polivinil + formol → -CH-CH$_2$-CH-CH$_2$-CH-CH$_2$-CH- (O–CH$_2$–O, O–CH$_2$–O) → material de umplutură pentru sticla securit;
- caseină + formol → mase plastice (lanitol, galalit);
- gelatină + formol → materiale de protecţie;
- lignină + formol → răşini sintetice;

3. Solvenţi şi înmuianţi:
- acetilenă + ald.formică → alcool propargilic → tetrahidrofuran;
- etilenglicol + ald.formică → dioxan;
- glicerină + ald.formică → CH$_2$-CH-CH$_2$OH (O–CH$_2$–O) → solvent pentru esterii de celuloză
- alcool + ac.clorhidric + ftalat de sodiu + formol → oxietilmetanol ftalat;

4. Explozivi :
- acetaldehidă + formol ⟶ pentaeritrită ⟶ pentaeritrită tetranitrată (PETN);
- nitrometan + formol ⟶ trihidroximetil-nitrometan ⟶ trinitrat;
- hexametilen tetramină + ac.azotic ⟶ cyclonit;

5. Medicamente :
- amoniac + ald.formică ⟶ hexametilentetramină (dezinfectant);
- tanin + formol ⟶ metilenditanin ⟶ tanoform (astringent);
- lactoza + formol ⟶ formamint;
- metafenilendiamin + formol ⟶ panflavin;

6. Agenţi activi de suprafaţă:
- amida acidului stearic + ac.clorhidric + formol ⟶ N-clorometil acid amină ⟶ agenţi de umectare şi emulgatori ;
- acid naftalen sulfonic + formol ⟶ agenţi de flotaţie;

7. Ind.textilă şi a hîrtiei :
- fibre de celuloză + formol ⟶ fibre rezistente la spălare şi şifonare;
- fibre de lînă + formol ⟶ fibre rezistente la spălare;
- hîrtie tratată cu formol ⟶ rezistentă la apă;
- anilină + cianură de sodiu + formol ⟶ fenilglicină ⟶ indigo;
- suspensie de pulbere de zinc + bisulfit de sodiu + formol ⟶ rongalit (agent reducător);

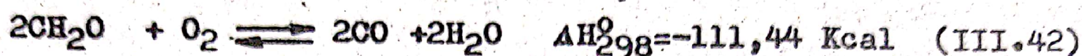
8. Ind.pielăriei :
- piele brută + formol ⟶ piele albă tanată;
- fenol,ac.naftol sulfonic + formol ⟶ taninuri sintetice;
- părul tratat cu ac.tioglicolic + formol ⟶ ondulare la rece;

Fig.III.24 Domeniile de utilizare a aldehidei formice.

Reacţia de oxidare parţială a metanului la aldehida formică este destul de dificilă de realizat în practică, deoarece în domeniul de temperatură 400-700°C, favorabil pentru desfăşurarea reacţiei, sînt posibil termodinamic şi alte reacţii, în special cele de oxidare a aldehidei formice la CO_2 şi CO :



$$CH_2O + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O \quad \Delta H^0_{298} = -123,37 \text{ Kcal} \quad (III.41)$$



$$2CH_2O + O_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2O \quad \Delta H^0_{298} = -111,44 \text{ Kcal} \quad (III.42)$$

Ca urmare, proporţia în care se pot găsi produsele CH_2O, CO_2 şi CO în amestecul de reacţie, este determinată numai de posibilităţi cinetice, avînd influenţă hotărîtoare, în special, concentraţia reactanţilor, natura catalizatorului şi timpul de contact.

Folosind drept catalizator oxizii de azot, s-a utilizat un amestec de reacţie format din 3-3,7 p aer la 1 p metan, timpul de trecere prin reactor fiind de circa 0,7 s. Reacţia mai poate fi catalizată şi de oxizii de Na, V, Zn, Al, Cr, W, Mn, Ni sau fosfaţi şi boraţi de Al, Bi, Cd, Th.

In ultimii 15 ani această metodă nu a mai fost utilizată întrucît în condiţii obişnuite, reacţia de oxidare parţială a metanului la aldehidă formică se realizează cu un grad de conversie foarte mic (circa 1 %) şi deci metoda de obţinere prin oxidarea alcoolului metilic s-a dovedit a fi mai rentabilă, iar după cum am văzut, începînd din 1923 s-a putut obţine cantităţi apreciabile de alcool metilic prin prelucrarea gazului de sinteză.

La obţinerea aldehidei formice din metanol pot avea loc următoarele reacţii :



$$CH_3OH + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons CH_2O + H_2O_{(v)} \quad \Delta H^0_{298} = -37,4 \text{ Kcal} \quad (III.43)$$

$$\Delta G^0_{298} = -42,14 \text{ Kcal}$$



$$CH_3OH \rightleftharpoons CH_2O + H_2 \quad \Delta H^0_{298} = +20,4 \text{ Kcal} \quad (III.44)$$

$$\Delta G^0_{298} = \cdot 12,5 \text{ Kcal}$$

cu reacţia secundară posibilă :



$$CH_3OH + 3/2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O \quad \Delta H^0_{298} = -161,55 \text{ Kcal} \quad (III.45)$$

$$\Delta G^0_{298} = -164,83 \text{ Kcal}$$

Oxidarea metanolului la aldehidă este puternic exotermă şi deci deplasarea echilibrului spre dreapta este foarte favorabilă. In urma calculelor termodinamice efectuate s-a stabilit

Scanned with OKEN Scanner

următoarea expresie simplificată pentru determinarea valorii constantei de echilibru, K_p, în funcţie de temperatură :

$$\lg K_p = 8270 / T + 3,35 \qquad (III.46)$$

şi totodată s-a constatat că în intervalul de temperatură cuprins între 25 şi 600°C, gradul de transformare la echilibru este apropiat de 1. Conducerea procesului de oxidare a metanolului la temperaturi mai mari de 600°C este contraindicată deoarece formaldehida se descompune şi se oxidează mai departe la CO şi CO_2 .

In practică, procesul se realizează la temperaturi cuprinse între 400-600°C, presiuni de 1-10 at, în prezenţă de catalizatori pe bază de Ag şi Cu, fie oxizi metalici (Fe_2O_3, MnO_2, V_2O_5) depuşi pe suport inert.

In primul caz se foloseşte o cantitate insuficientă de oxigen aşa că reacţia totală este o combinare a ecuaţiei III.43 şi III.44. La o singură trecere prin reactor circa 65-80% din metanolul conţinut în amestecul iniţial este convertit la aldehidă formică; metanolul rămas în produsele de reacţie stabilizează soluţiile de formol, însă în cazul cînd procentul de metanol netransformat este mare acesta este separat din soluţia de formol prin rectificare şi reîntors în circuit; astfel randamentul total al procesului, raportat la metanolul consumat, este de 85-90%. In această variantă sînt obţinute cantităţi substanţiale de hidrogen ca produs secundar.

In varianta a doua se utilizează un exces mare de oxigen (procentul de metanol în gazele iniţiale este de 6,7-8%),cu un control riguros al temperaturii, pentru a minimaliza combustia la CO_2.

Practic întreaga cantitate de metanol, conţinută în amestecul de reacţie este oxidată la aldehidă, însă metoda prezintă dezavantajul că volume mari de gaze trebuiesc circulate prin instalaţie.

La noi în ţară există trei fabrici de aldehidă formică la Combinatul chimic din oraşul Victoria.

- Una din fabrici, de provenienţă germană (import RFG 1961) foloseşte catalizator de argint şi cupru sub următoarea formă: straturi alternative de argint electrolitic granule,site de argint şi site de cupru. Reactorul (fig. III.25) are următoarele dimensiuni: înălţimea = 1 m, Ø = 1,8 m. Procesul se conduce la temperaturi de 500-550°C,cu o productivitate de 150 t/zi.

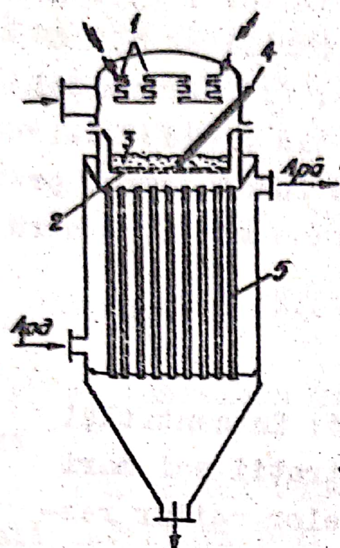


Fig. III.25 Reactor pentru oxidarea metanolului la aldehidă formică.
1-rezistență de încălzire; 2-grătar; 3-strat de catalizator; 4-termocuplu; 5-schimbător de căldură.

– Celălalte două fabrici, importate de la firma "Monte Catini" în 1963 și 1970, utilizează catalizator pe bază de oxid de fier și molibden, sub formă de granule (3x3 sau 4x4 mm). Reactorul este sub formă tubulară (conține circa 4500 tuburi cu Ø = 18 mm); în interiorul tuburilor este plasat catalizatorul, iar printre tuburi circulă agentul de încălzire sau răcire – ulei termofor – astfel încît temperatura să se mențină la 300-400°C. Se folosește aer îmbogățit în oxigen (max. 10 % O_2, mai mult produce explozie). Productivitate circa 100 t/zi fiecare.

In fig. III.26 se prezintă schema principială a unei instalații de obținere a formolului: aerul după ce a fost purifi-

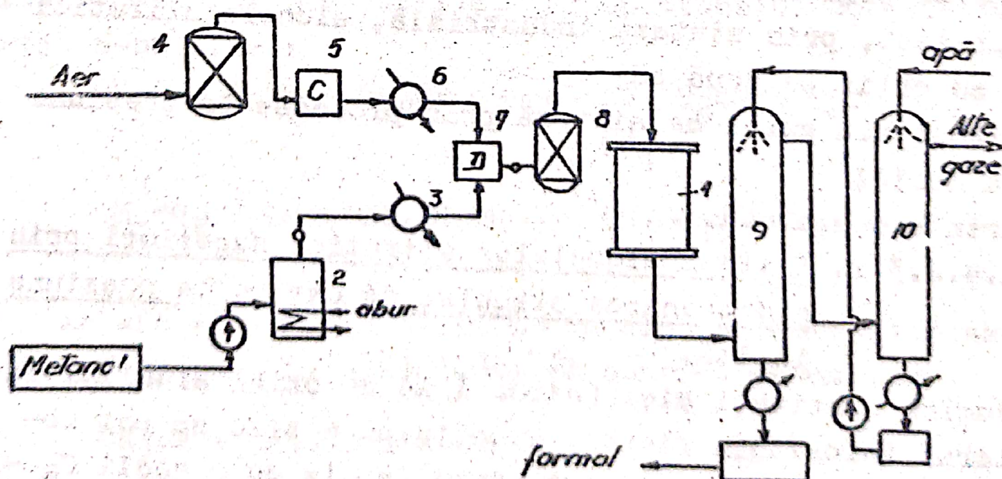


Fig. III.26 Schema principială de obținere a formolului.

cat prin filtrare (4) comprimat (5) şi preîncălzit (6) este amestecat în dozatorul (7) cu proporţia stabilită de vapori de metanol, care vin de la evaporatorul (2) şi preîncălzitorul (3). Amestecul de reacţie după ce a fost încă o dată purificat fiind trecut prin filtrul (8) este introdus în reactor (1). Efluentul din reactor este trecut la instalaţia de absorbţie a aldehidei formice, formată din două coloane (9, 10), care funcţionează pe principiul curentului contrar. Consumuri specifice medii, pentru 1 t formol 29 % : - alcool metilic 346 Kg;

- apă . . . . . 10 m^3;
- energie . . . 20 Kwh;

Formaldehida fiind o toxină protoplasmică; în cantităţi mici ea irită mucoasele ochilor, iar în concentraţii mai mari are acţiune iritantă asupra pielii şi a mucoaselor căilor respiratorii (inspirarea în concentraţii ridicate poate avea ca urmare pneumonia purulentă); este necesar a se lua precauţii speciale în ceea ce priveşte protecţia muncii. Totodată, fiind o substanţă corozivă, majoritatea instalaţiilor trebuiesc confecţionate din oţel inoxidabil.

III.4.2.3. Alcooli alifatici superiori.

Dezvoltarea unor noi ramuri ale industriei chimice, spre exemplu: industria de detergenţi, plastifianţi, emulgatori etc, ca şi necesităţile mereu crescînde de noi tipuri de solvenţi a determinat efectuarea unui mare număr de cercetări avînd drept scop obţinerea prin sinteză a alcoolilor alifatici superiori.

In prezent, prin sinteză industrială, alcooli alifatici superiori se obţin pe două căi :

- direct din gazul de sinteză prin procedee la presiune înaltă sau medie;
- prin oxo-sinteză.

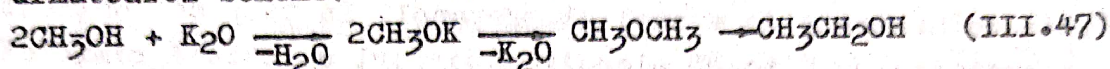
III.4.2.3.1. Sinteza alcoolilor alifatici superiori prin hidrogenarea oxidului de carbon la presiune înaltă.

Adăugînd cantităţi mici (circa 1 %) de oxizi alcalini la catalizatorul folosit în sinteza alcoolului metlic se pot obţine pe lîngă aceasta şi cantităţi apreciabile de alcooli C_4 - C_7 .

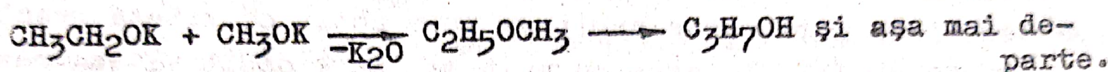
Asupra mecanismului de formare a alcoolilor alifatici superiori, prin hidrogenarea oxidului de carbon la presiune înaltă , în literatura de specialitate există diferite ipoteze ,

dintre care cele mai probabile par a fi acelea indicate de S.I. Volfkovici şi I.I.Iunkelson.

a) Primul, avînd în vedere faptul că alcoolii superiori se formează în prezenţa unui catalizator activat cu oxizi alcalini, consideră că procesul de formare ar avea loc printr-o reacţie intermediară între alcoolul metilic şi catalizator, conform următoarei scheme:



$$2CH_3OH + K_2O \xrightarrow[-H_2O]{} 2CH_3OK \xrightarrow[-K_2O]{} CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2OH \qquad (III.47)$$



$$CH_3CH_2OK + CH_3OK \xrightarrow[-K_2O]{} C_2H_5OCH_3 \longrightarrow C_3H_7OH$$ şi aşa mai departe.

b) Iunkelson şi colab. bazaţi pe considerentele de mai jos:

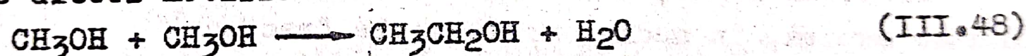
- alcoolii superiori se formează din două molecule de alcooli inferiori prin separare de apă;

- condensarea se produce uşor la gruparea $:CH_2$, greu la gruparea $.CH_3$ şi nu are loc la gruparea $\vdots CH$;

- deshidratarea decurge mult mai uşor dacă există alcooli cu gruparea $:CH_2$ în poziţia α faţă de oxidril;

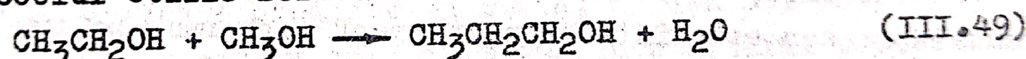
propun următorul mecanism :

In prima fază a procesului are loc condensarea a două molecule de alcool metilic :



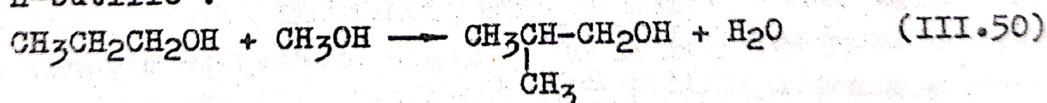
$$CH_3OH + CH_3OH \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2O \qquad (III.48)$$

Alcoolul etilic formează cu metanolul alcool n-propilic:

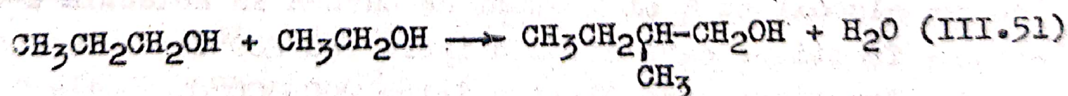


$$CH_3CH_2OH + CH_3OH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH + H_2O \qquad (III.49)$$

Alcoolul n-propilic condensîndu-se cu alcoolul metilic formează alcoolul izo-butilic, iar cu etanolul conduce la alcool 2-metil n-butilic :

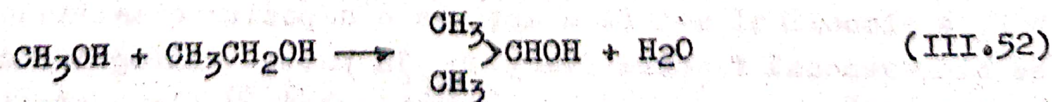


$$CH_3CH_2CH_2OH + CH_3OH \longrightarrow CH_3\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-CH_2OH + H_2O \qquad (III.50)$$

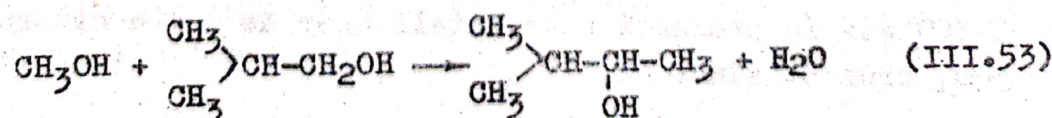


$$CH_3CH_2CH_2OH + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-CH_2OH + H_2O \qquad (III.51)$$

In afară de aceasta, în produsele obţinute se găsesc şi alcooli secundari care se formează conform schemei :



$$CH_3OH + CH_3CH_2OH \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CHOH + H_2O \qquad (III.52)$$



$$CH_3OH + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH-CH_2OH \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH-\underset{\substack{|\\OH}}{CH}-CH_3 + H_2O \qquad (III.53)$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu toate că faza de formare a alcoolului etilic nu este verificată în practică, întrucît toate încercările efectuate pînă în prezent de obţinere a etanolului din metanol au eşuat, se admite această fază în mecanismul de sinteză a alcoolilor superiori. Faptul că produsele de sinteză conţin numai cantităţi neînsemnate de etanol şi propanol, în timp ce conţinutul de alcool izo-butilic şi alcooli superiori cu catenă ramificată este destul de mare, este explicat prin aceea că viteza reacţiilor III.50 şi III.51 este cu mult mai mare decît viteza reacţiilor III.48 şi III.49 datorită prezenţei alcoolilor cu gruparea funcţională în poziţia α.

In tehnică, procesul de obţinere a alcoolilor superiori se conduce fie în prezenţă de catalizatori pe bază de oxid de zinc şi oxizi de crom, activat cu oxid alcalin, fie catalizator pe bază de oxid de thoriu, la presiuni de 200-250 at, temperaturi de 375-440°C, viteza volumetrică a gazelor în zona de reacţie fiind de circa 1/3 din cea admisă la sinteza metanolului şi totodată se utilizează un gaz de sinteză cu raportul CO/H_2 mai mare.

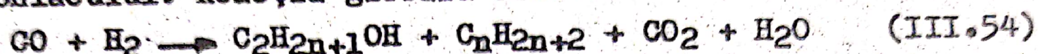
Produsul final, după condensare, este supus fracţionării cînd se separă, în medie, următoarele fracţiuni :

- metanol, 46-52 %, care fiind impur este recirculat în instalaţie sau este întrebuinţat drept carburant pentru motoare cu explozie
- etanol 1 %;
- propanol 1,6-2 %;
- izo-butanol 11-24 %;
- alcooli amilici 2-5 %;
- alcooli cu 6 şi 7 atomi de carbon în moleculă 2-6 %;
- fracţiune care distilă între 160-200°C;
- fracţiune care distilă între 200-300°C.

Fracţiunile care se separă conţin ca impurităţi produse nesaturate, aldehide, acizi, cetone, lactone etc. Pentru a stabiliza alcoolii şi a-i face apţi la o depozitare mai îndelungată se hidrogenează fiecare fracţiune în parte. Hidrogenarea are loc la 150-200°C, cu un mare exces de hidrogen şi la o presiune de 200-300 at, în prezenţa unui catalizator de cupru şi crom sau cupru, crom şi zinc.

III.4.2.3.2. Sinteza alcoolilor alifatici superiori prin hidrogenarea oxidului de carbon la presiune medie.

In ultimii ani au fost elaborate procedee de sinteză a alcoolilor superiori la presiuni de 20-30 at. In acest caz se lucrează la temperaturi de 180-200°C, în prezența unui catalizator de oxid de fier, aluminiu și potasiu, asemănător cu cel din sinteza amoniacului. Reacția globală este :



$$CO + H_2 \longrightarrow C_2H_{2n+1}OH + C_nH_{2n+2} + CO_2 + H_2O \qquad (III.54)$$

Deci, pe lîngă alcooli se formează și hidrocarburi; compoziția amestecului de alcooli și hidrocarburi variază în funcție de temperatură, de alcalinitatea catalizatorului și de viteza gazului; procentul de alcooli variind între 30-70 %.

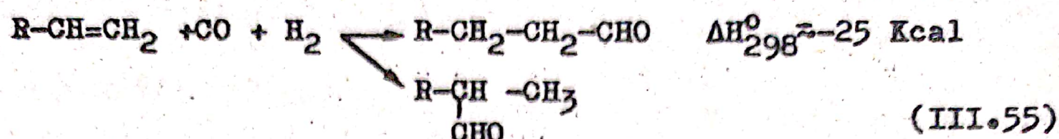
Ridicarea temperaturii peste 200°C mărește cantitatea de hidrocarburi în dauna cantității de alcooli. Mărirea alcalinității catalizatorului și micșorarea vitezei gazelor favorizează formarea alcoolilor cu mai mulți atomi de carbon în moleculă (C_9-C_{20}). Alcoolii obținuți sînt alcooli primari cu catenă liniară și nu ramificată, ca în procedeul precedent, de aceea sinteza la presiune medie a luat o dezvoltare mult mai mare, acești alcooli fiind materii prime foarte importante, în special în obținerea de detergenți.

In tehnică, se lucrează în instalații cu mai multe trepte formate din reactoare aranjate în serie, în așa fel încît după fiecare reactor să existe posibilitatea îndepărtării produselor obținute și a bioxidului de carbon format.

Pentru separarea compușilor puri se supune mai întîi, amestecul de reacție unei distilări, cînd se separă diferitele fracțiuni în funcție de numărul atomilor de carbon. Apoi, se efectuează separarea fiecărei fracțiuni în alcooli și hidrocarburile respective; pentru aceasta, se esterifică alcoolii cu un acid, de preferință acid boric, întrucît esterii borici se separă ușor de hidrocarburi prin distilare. Esterii separați sînt apoi hidrolizați prin tratare cu apă caldă, alcoolul este purificat printr-o nouă rectificare iar acidul boric este recuperat prin cristalizare.

III.4.2.3.3. Sinteza "Oxo".

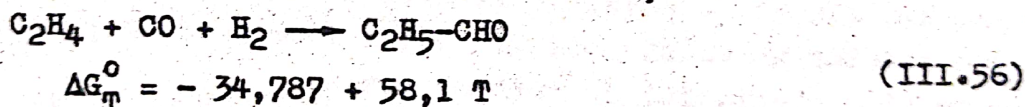
Oxo-sinteza implică adiția CO și H_2 la olefine, în conformitate cu ecuația :



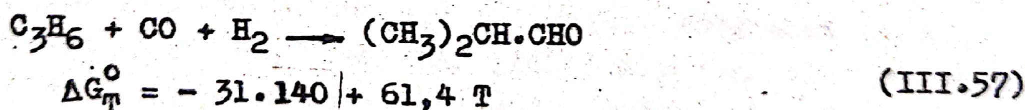
$$R-CH=CH_2 + CO + H_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2-CHO \quad \Delta H^o_{298} \simeq -25 \text{ Kcal}$$
$$\rightarrow R-\underset{CHO}{CH}-CH_3 \qquad (III.55)$$

Deoarece produsele obținute conțin o grupă carbonil se mai utilizează pentru această sinteză denumirea de "carbonilare" sau "cetanizare". Totodată, întrucît reacția se poate considera că implică și adiția de aldehidă formică la olefine, se mai folosește și termenul de "formilare" sau "hidroformilare"; totuși denumirea de sinteză "oxo" este cea mai generală, și cea mai mult utilizată în prezent.

Oxo-sinteza a fost indicată pentru prima oară de Smith și colab. în lucrările efectuate pentru determinarea mecanismului de reacție în sinteza Fischer-Tropsch. Astfel Smith consideră că atunci cînd un amestec de CO, H_2 și olefine este supus condițiilor obișnuite din sinteza Fischer-Tropsch, rezultă produse care conțin 25-30 % produse organice solubile în apă. Lucrările lui Smith sînt continuate de către Otto Roelen care arată că în reacția directă a CO și H_2 cu olefine se formează compuși oxigenați cu importanță practică deosebită și determină condițiile necesare pentru a obține randamente maxime de aldehide. R.R. Wenner stabilește relațiile pentru variația energiei libere cu temperatura pentru următoarele două reacții :



$$C_2H_4 + CO + H_2 \longrightarrow C_2H_5-CHO$$
$$\Delta G^o_T = -34,787 + 58,1\ T \qquad (III.56)$$



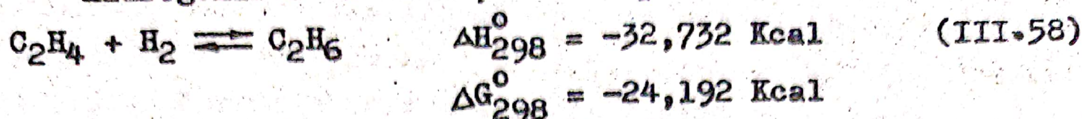
$$C_3H_6 + CO + H_2 \longrightarrow (CH_3)_2CH.CHO$$
$$\Delta G^o_T = -31.140 + 61,4\ T \qquad (III.57)$$

In general, sinteza "oxo" este puternic exotermă, căldura standard de reacție este de circa 25 Kcal/mol indiferent de olefina care se utilizează, bineînțeles în cazul olefinelor cu număr mic de atomi de carbon. La temperaturile utilizate în mod industrial (circa 170°C) reacțiile sînt favorabile chiar la presiunea atmosferică, totuși în practică, un randament substanțial se obține atunci cînd procesul este condus la presiune înaltă.

In afară de reacția principală, în condițiile de lucru, din punct de vedere termodinamic mai sînt posibile încă numeroase alte reacții secundare, din care următoarele sînt cele mai importante :

Scanned with OKEN Scanner

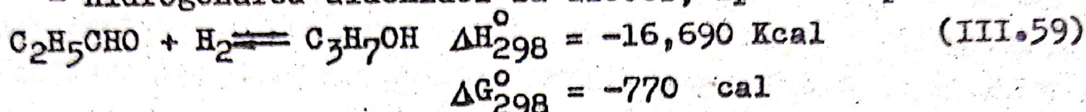
– Hidrogenarea olefinei, de exemplu :



$$C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6 \qquad \Delta H^o_{298} = -32,732 \text{ Kcal} \qquad \Delta G^o_{298} = -24,192 \text{ Kcal} \qquad \text{(III.58)}$$

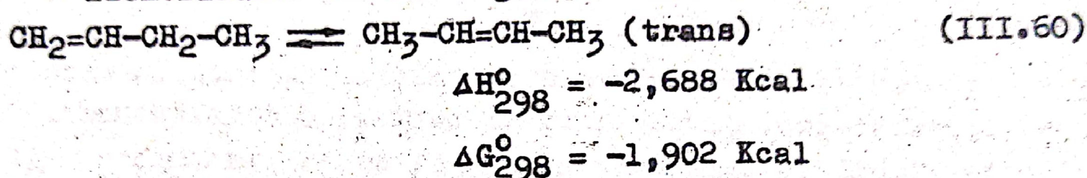
Hidrogenarea olefinei fiind puternic exotermă se poate considera că are echilibrul aproape complet deplasat spre dreapta.

– Hidrogenarea aldehidei la alcool, spre exemplu :



$$C_2H_5CHO + H_2 \rightleftharpoons C_3H_7OH \qquad \Delta H^o_{298} = -16,690 \text{ Kcal} \qquad \Delta G^o_{298} = -770 \text{ cal} \qquad \text{(III.59)}$$

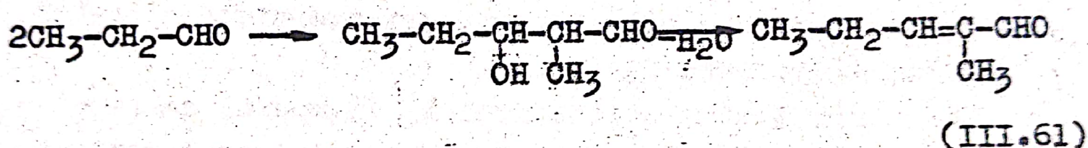
– Izomerizarea dublei legături sau chiar a catenei :



$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftharpoons CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \text{ (trans)} \qquad \text{(III.60)}$$

$$\Delta H^o_{298} = -2,688 \text{ Kcal} \qquad \Delta G^o_{298} = -1,902 \text{ Kcal}$$

– Reacţia aldol :



$$2CH_3{-}CH_2{-}CHO \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}\underset{OH}{CH}{-}\underset{CH_3}{CH}{-}CHO \xrightarrow{-H_2O} CH_3{-}CH_2{-}CH{=}\underset{CH_3}{C}{-}CHO \qquad \text{(III.61)}$$

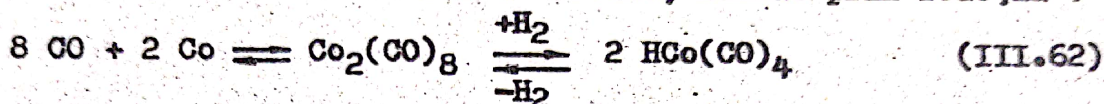
In practică, hidrogenarea olefinei şi a aldehidei formate se produce cu un randament de maxim 10 %. Faptul că aceste reacţii au loc numai în cantităţi mici poate fi atribuit lipsei catalizatorului de hidrogenare în mediul de reacţie şi a faptului că oxidul de carbon este un inhibitor puternic pentru reacţiile de hidrogenare.

Izomerizarea dublei legături are loc, însă, în mod apreciabil în timpul procesului, fapt care contribuie ca final să se obţină un amestec de izomeri, care de multe ori este greu de separat; în schimb, izomerizarea scheletului catenei olefinei nu are loc în oxo-sinteză. Acest fapt prezintă un mare avantaj deoarece produsele cu catenă lineară sînt mult mai importante pentru practică decît cele cu catenă ramificată.

Reacţia aldol este, de asemenea, una din cele mai importante reacţii secundare; depinzînd de temperatură şi timp de contact, o cantitate substanţială de produse aldol sînt hidrogenate la aldehidele sau alcoolul saturat corespunzător. In unele cazuri condensarea aldol este dorită şi diverse metode, descrise în patente, măresc randamentul în produs aldol (spre exemplu: formarea 2-etil-hexanol din propenă este desigur o reacţie avantajoasă).

Scanned with OKEN Scanner

In general, în oxo-sinteză se pot utiliza catalizatori pe bază de fier şi cobalt, însă în prezent, cel mai utilizat este carbonilul de cobalt, fiind mai activ. Sînt cunoscuţi trei carbonili de cobalt : dicobaltoctocarbonilul, $Co_2(CO)_8$; tetracobaltdodecarbonilul, $Co_4(CO)_{12}$ şi hidrocarbonilul de cobalt, $HCo(CO)_4$. Există o bună evidenţă care arată că în proces catalizatorul activ este un amestec de echilibru între dicobaltoctacarbonilul şi hidrocarbonilul de cobalt, format prin reacţia :



$$8\ CO + 2\ Co \rightleftharpoons Co_2(CO)_8 \underset{-H_2}{\overset{+H_2}{\rightleftharpoons}} 2\ HCo(CO)_4 \qquad (III.62)$$

Echilibrul de formare a carbonililor depinde în mare măsură de temperatură şi presiune şi astfel, dicobaltoctocarbonilul este stabil la temperatura camerei şi la presiune atmosferică, însă la 170°C presiunea de descompunere este de 40 at; aceasta este cauza probabilă pentru care oxo-sinteza trebuie să fie condusă la presiune înaltă.

Pentru formarea catalizatorului, în mediul de reacţie, se introduce fie catalizatorul standard din sinteza Fischer-Tropsch, fie cobaltul sub alte forme, ca: metal fin divizat sau săruri de cobalt. In prezent,cel mai adesea, se utilizează cobaltul ca o sare organică, de exemplu oleat sau naftenat de cobalt, care este solubil,în olefină. In acest caz, este necesară o perioadă de inducţie pentru a se forma carbonilul de cobalt.(De notat că, în lichidele organice carbonilii de cobalt sînt substanţe solubile şi deci acţionează ca un catalizator omogen).

Catalizatorul nu este otrăvit de prezenţa sulfului, însă calitatea produsului final este desigur afectată dacă sulful se află prezent în mediul de reacţie. Diolefinele şi compuşii acetilenici sînt foarte nedoriţi, ei inhibează desfăşurarea reacţiei principale, deci materia primă trebuie să fie bine purificată de această categorie de impurităţi, iar în cazul cînd rămîn urme de astfel de substanţe, concentraţia catalizatorului trebuie să fie mărită pentru a compensa prezenţa lor.

In ceea ce priveşte cinetica şi mecanismul de reacţie s-au efectuat, de asemenea, importante cercetări sub largi variaţii ale condiţiilor. S-a constatat că oxo-sinteza este de ordinul I în raport cu olefina şi cu presiunea parţială a hidrogenului şi aproximativ proporţională cu cantitatea de catalizator care este utilizată. De asemenea, viteza de reacţie creşte cu temperatura, dar în acest caz creşte şi viteza reacţiilor

secundare. Totuşi, cel mai interesant factor este dependenţa reacţiei de presiunea parţială a oxidului de carbon. Pentru o temperatură şi o presiune parţială de hidrogen dată, viteza de reacţie creşte la început cu creşterea presiunii parţiale a oxidului de carbon, trece printr-un maxim la presiuni de ordinul a 10-100 at, apoi descreşte. Poziţia maximului depinde de temperatură, de presiunea hidrogenului şi de natura olefinei care reacţionează. Efectul presiunii oxidului de carbon poate fi atribuit direct formării carbonilului. Astfel, la presiuni mici, creşterea presiunii oxidului de carbon măreşte concentraţia carbonililor de cobalt din mediu de reacţie şi deci creşte viteza de reacţie. La punctul maxim, concentraţia carbonililor de cobalt a ajuns la valoarea cea mai mult, în formă activă, iar peste acest punct oxidul de carbon inhibează reacţia.

Diverse mecanisme de reacţie au fost postulate pentru sinteza "oxo". Deoarece, viteza variază invers proporţional cu presiunea parţială a oxidului de carbon, sub condiţii de presiune utilizate în practică, este de presupus că reacţia implică mai mult decît adiţia directă a oxidului de carbon la olefină.

Oxo-sinteza are loc în fază lichidă şi astfel oxidul de carbon din faza gazoasă trebuie să fie în primul rînd convertibil în carbonilul de cobalt care este solubil în lichid. Totodată, hidrogenul trebuie să fie şi el transferat din faza gazoasă în faza lichidă şi molecula de hidrogen trebuie să fie disociată. Aceşti factori indică clar că hidrocarbonilul de cobalt este catalizatorul activ pentru reacţie, întrucît el poate transfera atît oxidul de carbon, cît şi hidrogenul la olefină. S-a arătat experimental că hidrocarbonilul de cobalt poate exista la temperaturile şi presiunile folosite în sinteza "oxo" şi că, în prezenţa olefinei, hidrocarbonilul de cobalt nu există ca atare, ci este convertit aproape 100 % la un complex olefinic.

S-a constatat, de asemenea, că viteza de reacţie variază mult cu natura olefinei. Experienţele lui Wender au arătat că, din acest punct de vedere, olefinele pot fi împărţite în următoarele clase :

a) <u>Olefine cu catenă terminală liniară</u>: astfel de olefine de exemplu 1-heptena reacţionează cel mai rapid. Deşi există o mică descreştere a vitezei de reacţie în funcţie de lungimea catenei, aceasta poate fi considerată aproape constantă în domeniul $C_5 - C_{14}$.

b) Olefine cu catenă internă lineară : viteza de reacţie este în acest caz o treime din cea a olefinelor cu catenă terminală liniară; poziţia dublei legături are un efect mai mare decît lungimea catenei.

c) Olefine ramificate : ramificarea conduce la o descreştere a vitezei de reacţie; cea mai mare descreştere are loc cînd o catenă laterală este ataşată la unul din carbonii de la legătura dublă (în acest caz viteza de reacţie este de circa 15 ori mai mică decît în cazul a).

d) Olefine ciclice : viteza de reacţie este aproximativ aceeaşi cu aceea a olefinelor cu catenă internă liniară; totuşi, există un minim la C_6 (ciclohexena reacţionează cu o viteză de circa 40 ori mai mică decît ciclopentena sau cicloheptena).

In prezent, drept materii prime pentru oxo-sinteză se utilizează : etena, propena, n-butenele, propena trimer şi tetramer (produse care se obţin în mod obişnuit în rafinării) şi n-heptene (produse care se obţin prin polimerizarea unui amestec de propenă şi n-butene).

Procesul se conduce la temperaturi de 170-220°C, presiuni de 200-600 at; pentru olefine inferioare în mediu de solvent inert (de exemplu: toluen), cu un consum de catalizator de circa 0,5-1 % faţă de olefina transformată.

Reactoarele utilizate în sinteza "oxo" sînt destul de diferite de la o întreprindere la alta; din literatura de patente rezultă însă faptul că reactorul vertical cu agitare cu gaz, trecut prin masa de lichid, ar fi cel mai favorabil. Intrucît reacţia este puternic exotermă, reactorul trebuie să fie prevăzut cu serpentine interne de răcire sau cu schimbător de căldură extern pentru recircularea lichidului. Aceste reactoare sînt confecţionate din oţel inoxidabil, rezistent la atacul oxidului de carbon.

Produsele care se elimină din reactor conţin cantităţi mici de carbonili de cobalt şi fier, care trebuiesc îndepărtate din masa de reacţie atît pentru recuperarea cobaltului, cît şi pentru faptul că aceste substanţe pot constitui otrăvuri pentru catalizatorii folosiţi în stadiile următoare de prelucrare a aldehidelor formate.

In mod obişnuit, carbonilii sînt îndepărtaţi prin distilare cu vapori (cînd sînt descompuşi la metal), urmată de filtrare şi extracţie cu apă pentru a îndepărta compuşii de cobalt solubili. O a doua metodă de recuperare implică extracţia

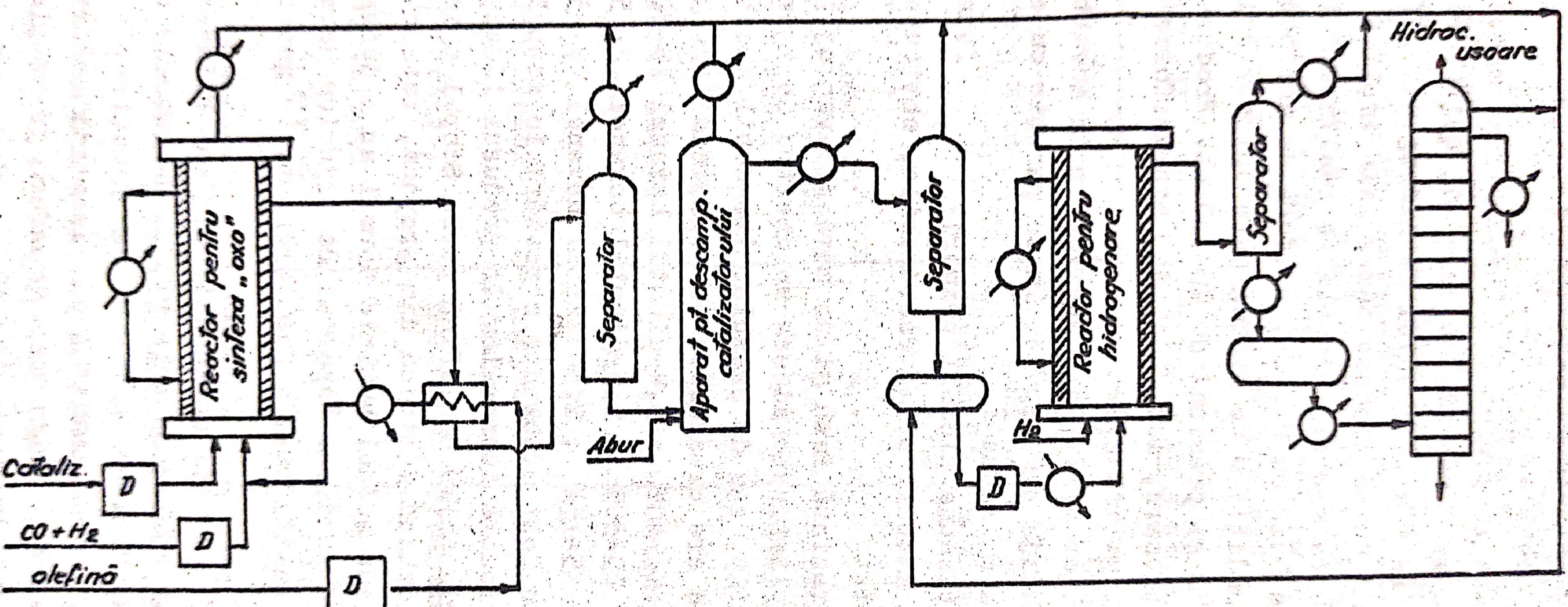


Fig. III.27 Schema principială de obținere a alcoolilor superiori prin oxo-sinteză.

Scanned with OKEN Scanner

cu acizi organici (formic sau acetic); aceasta este o metodă foarte eficace de decobaltizare și are avantajul că permite recuperarea sărurilor de cobalt.

Aldehidele obținute în procesul de oxo-sinteză sînt utilizate ca atare în foarte mică măsură, de cele mai multe ori ele sînt supuse în continuare fie procesului de hidrogenare, fie celui de oxidare. Cele mai multe produse comerciale implică hidrogenarea aldehidei brute la alcool; aceasta se realizează în prezență de catalizator pe bază de Ni, Co, sulfură de molibden, cromat de cupru etc. Condițiile de hidrogenare obișnuită includ temperaturi de 170-225°C și presiuni de 40-150 at. Produsul este separat prin fracționare, iar aldehida netransformată este reîntoarsă în proces (fig. III.27).

Obținerea alcoolilor alifatici superiori prin această metodă prezintă două avantaje principale, în comparație cu celălalte procedee studiate și anume :

- se obține întotdeauna alcooli primari;
- se pot utiliza materii prime convenabile, obținute în mod curent în rafinării.

Această metodă prezintă însă și un mare dezavantaj prin faptul că produsul rezultat este adesea un amestec de izomeri, care este greu de separat, așa de exemplu, izo-octil alcoolul obținut pe această cale are următoarea compoziție:

4,5-dimetil hexanol	30-40%	; 3,4-dimetil hexanol	15-20 %
3,5-dimetil hexanol	25-30%	; 5,5-dimetil hexanol	2- 5 %
5 -metil heptanol	5-15%	; 2,3-dimetil hexanol	2- 5 %

In ultimii ani au fost efectuate cercetări în scopul de a putea controla distribuția izomerilor în produsul final, cînd se utilizează ca materie primă o olefină pură. Scopul principal a fost obținerea de aldehidă butirică din propenă, întrucît aceasta și n-butanolul sau acidul butiric normal au o deosebită valoare în practica industrială. Raportul de aldehide normale, față de cel cu catene ramificate, a fost crescut, în general, prin următoarele căi :

- Folosirea unor condiții de reacții cît mai blînde; prezintă însă dezavantajul că reduce mult viteza de reacție și deci randamentul producției.

- Recircularea unei mici cantități din izomerii nedoriți, pentru a diminua formarea în continuare (conform principiului Le Chatelier).

- Folosirea de solvenţi selectivi - alcooli şi cetone alifatice - care favorizează formarea izomerului normal.

Deşi, şi ultimile două căi au o influenţă negativă asupra vitezei de reacţie, totuşi productivitatea industrială nu scade în aceeaşi măsură ca în primul caz.

Produsele care s-au obţinut pînă acum pe plan mondial, la scară industrială prin sinteza "oxo" sînt prezentate în tab. III.15, însă nu trebuie să uităm faptul că se studiază noi metode pentru a putea fi introduse în practică. La noi în ţară produse pe bază de oxo-sinteză se obţin la Combinatul chimic- Rîmnicu-Vîlcea.

Tab. III.15 Produse obţinute prin oxo-sinteză.

Nr. crt.	Produsul	Sursa de olefină	Utilizarea principală
1.	acid propanoic	etenă	produs intermediar
2.	n-butanol	propenă	solvent, produs intermediar
3.	izo-butanol	"	"
4.	n-butir aldehidă	"	"
5.	izo-butir aldehidă	"	produs intermediar
6.	2 etil-hexanol	"	intermediar pentru plastifianţi
7.	izo- 2 etil hexanol	"	"
8.	neo-pentil alcool	"	produs intermediar
9.	decyl alcool	propenă trimer	"
10.	tridecyl alcool	propenă tetramer	"
11.	n-amil alcool	n-butenă	solvent, produs intermediar
12.	3-metil butanol	"	"
13.	izo-octil alcool	"	intermediar pentru plastifianţi

III.4.2.4. Acidul formic şi acidul oxalic.

Dintre celălalte produse obţinute din gazul de sinteză, o importanţă deosebită o prezintă acidul formic şi oxalic.

Acidul formic, este întrebuinţat în tăbăcirea pieilor la operaţia de decalcifiere, în industria textilă la procesele de

finisare și vopsire a fibrelor, la coagularea latexului din cauciuc, ca un catalizator la obținerea rășirilor fenolice, ca intermediar în prepararea unor coloranți, în industria alimentară ca agent de conservare și în medicină. In ultimul timp, a început să fie folosit și la tratarea nutrețurilor verzi, care astfel își păstrează vreme îndelungată frăgezimea și anumite proprietăți nutritive.

Acidul oxalic și sărurile sale sînt reactivi principali în chimia analitică; în tehnică se întrebuințează în industria textilă, ca agent decolorant și la imprimatul țesăturilor, în industria chimică ca intermediar, la oxidarea glicerinei, la fabricarea cernelurilor etc. Dintre sărurile sale, cel mai întrebuințat este oxalatul feric care fiind sensibil la lumină este folosit la fabricarea hîrtiei albastre de copiat planuri.

Acidul formic și oxalic se obțin în cadrul aceleiași întreprinderi întrucît necesită o materie primă comună - formiatul de sodiu - care, la rîndul ei se obține plecînd de la oxidul de carbon, deci o fabrică bazată pe obținerea acestor produse cuprinde următoarele secții : secția de oxid de carbon, secția de formiat de sodiu, secția de acid formic și secția de acid oxalic.

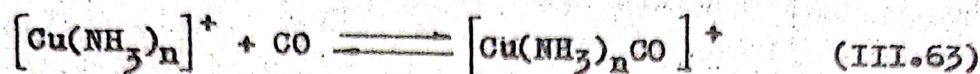
III.4.2.4.1. Separarea oxidului de carbon din gaz de sinteză.

După cum se știe, în majoritatea cazurilor, gazul de sinteză se folosește ca atare fiind doar îmbogățit în unul din componenți; însă, la fabricarea formiatului de sodiu este necesar oxid de carbon concentrat.

Separarea oxidului de carbon, din gazul de sinteză, se poate efectua fie prin distilare fracționată la temperaturi joase, fie prin absorbție cu solvenți selectivi. Ultima metodă, utilizată și în țara noastră, folosește absorbția cu soluții cuproamoniacale. Aceste soluții se pot obține prin trecerea aerului prin soluții de carbonat de amoniu sau amestec de carbonat și formiat de amoniu, în prezența unui exces de cupru (strujitură); se formează amestecuri de complecși amoniacali de cupru monovalent și bivalent. Cu ajutorul aerului insuflat se reglează raportul necesar dintre combinațiile complexe de cupru, soluțiile folosite în practică avînd de obicei compoziția prezentată în tab. III.16.

Schematic procesul de separare a CO din gaze poate fi re-

prezentat prin egalitatea :



$$\left[Cu(NH_3)_n\right]^+ + CO \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_nCO\right]^+ \qquad (III.63)$$

Tab. III.16 Compoziţia soluţiilor cuproamoniacale folosite în practică.

Soluţii amoniacale de carbonat		Soluţii amoniacale de formiat	
Component	%	Component	%
Cu^+	10-11	Cu^+	10-12
Cu^{2+}	1,5-2,0	Cu^{2+}	1,3-1,4
NH_3	12-18	NH_3	12,5-17,3
CO_2	13-14	CO_2	5,8-6,6
		HCOOH	5,4-6,1

Capacitatea de absorbţie a soluţiei cuproamoniacale se măreşte cu creşterea conţinutului de amoniac activ din soluţie, exprimat prin raportul moli NH_3 liber/mol Cu^+ (fig. III.28), cu creşterea presiunii şi cu micşorarea temperaturii (fig.III. 29).

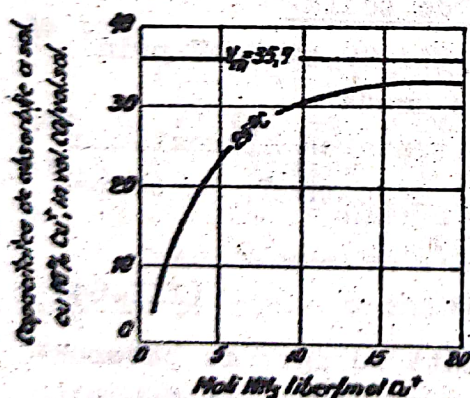


Fig. III.28 Capacitatea de absorbţie a soluţiei cu 10 % Cu^+ ,în funcţie de conţinutul de NH_3 liber, la temperatura de 25°C.

V_m- volumul molar de CO care poate fi absorbit de un volum de soluţie (din calcul : 1 mol CO la 1 ion-gram Cu^+).

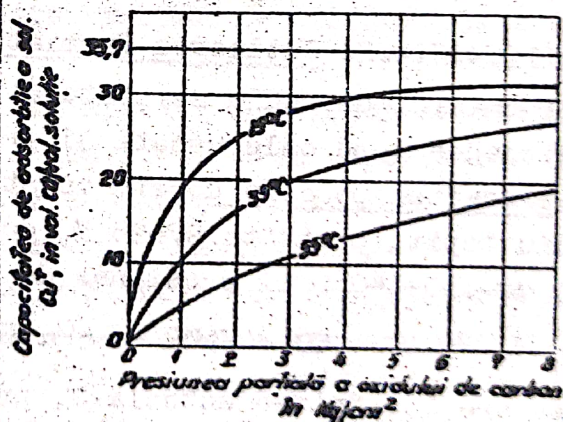


Fig. III.29 Capacitatea de absorbţie a soluţiei cuproamoniacale în funcţie de presiunea parţială a oxidului de carbon.

Scanned with OKEN Scanner

In practică se lucrează la presiuni ridicate (100-300 at) şi la temperaturi cuprinse între 15-30°C (o scădere în continuare a temperaturii poate conduce la o cristalizare a soluţiei).

Regenerarea soluţiei se face prin scăderea presiunii pînă la presiunea atmosferică şi încălzirea soluţiei la 75-80°C. Intrucît, la recuperare soluţia pierde o parte din conţinutul său în amoniac, este necesar ca din cînd în cînd să se adauge noi cantităţi de amoniac pentru a compensa aceste pierderi. Soluţia regenerată şi răcită este reîntoarsă în circuit.

In ultimul timp s-a studiat posibilitatea de a conduce absorbţia la presiuni mai mici, circa 10 at; în aceste condiţii aproximativ 10 % din oxidul de carbon conţinut în gaze se pierde, însă se consideră că valoarea CO pierdut este mai mică decît valoarea energiei consumate pentru producerea presiunilor înalte; totodată, s-a constatat că este mai raţional a efectua regenerarea soluţiei în vid, la 60°C.

Oxidul de carbon astfel obţinut, pentru a putea fi folosit la fabricarea formiatului de sodiu trebuie să aibă un conţinut redus de vapori de apă şi sub 2 % CO_2 . Fiind o substanţă foarte toxică, în secţia de obţinere,ca şi în cele de prelucrare, trebuiesc luate măsuri speciale privind protecţia muncii.

III.4.2.4.2. <u>Obţinerea formiatului de sodiu.</u>

Formiatul de sodiu se poate obţine din CO şi NaOH prin două procedee : pe cale uscată şi pe cale umedă.

<u>Procedeul pe cale uscată</u> constă în tratarea hidroxidului de sodiu topit, puritate 97-98 %, cu oxid de carbon, la temperatura de 130-140°C şi presiunea de 8 at :



$$CO + NaOH \longrightarrow HCOONa \qquad (III.64)$$

Sinteza are loc într-o autoclavă, prevăzută cu agitare puternică şi cu manta, prin care circulă agentul de încălzire (abur) sau de răcire (apa), întrucît la începutul procesului degajarea de căldură este mare, iar la sfîrşit scade mult. Coborîrea continuă a temperaturii, deşi se continuă încălzirea cu abur, indică sfîrşitul reacţiei. In acest caz se întrerupe admisia gazelor cu CO şi se introduce în autoclavă aer, pentru a îndepărta CO.

Formiatul de sodiu astfel obţinut se prezintă sub forma unui praf fin , perfect uscat; are o puritate de 85-90 %, restul fiind Na_2CO_3 şi NaOH nereacţionat. El poate fi folosit ca

Scanned with OKEN Scanner

atare la fabricarea acidului oxalic (impuritățile ne fiind dăunătoare) însă este mai puțin indicat pentru obținerea acidului formic concentrat.

In loc de NaOH poate fi folosit și $Ca(OH)_2$:

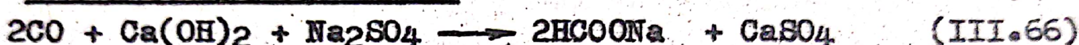


$$Ca(OH)_2 + 2\,CO \longrightarrow Ca(HCOO)_2 \qquad (III.65)$$

însă în acest caz sînt necesare presiuni de circa 60 at și un conținut ridicat de CO în gaze.

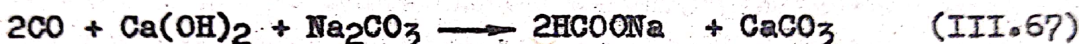
In general, productivitatea instalațiilor de fabricarea formiatului pe cale uscată este redusă, avînd în vedere periodicitatea procesului.

<u>Procedeul pe cale umedă</u> are la bază următoarele reacții:



$$2CO + Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2HCOONa + CaSO_4 \qquad (III.66)$$

sau



$$2CO + Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2HCOONa + CaCO_3 \qquad (III.67)$$

Procesul se realizează prin conducerea oxidului de carbon în suspensia apoasă de var și sulfat de sodiu, respectiv var și sodă, la temperaturi de 200°C și presiune de 30 at, într-o baterie de autoclave, compusă din trei autoclave dispuse pe verticală.

Suspensia, formată din soluția de formiat de sodiu și precipitat ($CaSO_4$ sau $CaCO_3$), este trecută la filtrare în filtre de vid.

Impuritățile solubile, în special formiatul de calciu - care de altfel se formează în cantități mici - poate fi precipitat prin tratare cu soluție de NaOH, iar sulfatul de sodiu se separă intermediar la concentrarea soluțiilor.

Concentrarea soluției se realizează la început prin evaporare la presiune normală, iar final prin evaporare sub vid. Evaporarea formiatului de sodiu din soluția mumă se face prin centrifugare; produsul obținut avînd o umiditate de maxim 5 %.

La fabricarea acidului oxalic nu este necesară o uscare în continuare a formiatului de sodiu, însă în cazul utilizării la fabricarea acidului formic, este necesară o uscare aproape completă a acestuia. De asemenea, formiatul de sodiu utilizat la obținerea acidului formic nu trebuie depozitat pe o perioadă mai lungă deoarece fiind higroscopic se formează bulgări care creiază dificultăți în desfășurarea procesului.

III.4.2.4.3. <u>Obținerea acidului formic.</u>

Acidul formic este un lichid incolor, cu miros puternic

înțepător, care are următoarele caracteristici :

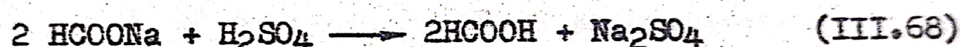
- temperatura de fierbere . . . . 100,5°C;
- temperatura de topire . . . . 8,4°C;
- densitate la 20°C . . . . 1,22 g/cm^3;
- indice de refracție, n_d^{20} . . . . 1,3714.

Este complet miscibil cu apa cu care formează un amestec azeotrop cu punct maxim de fierbere (107,1°C) la concentrația de 76,5 % acid formic.

Constanta de disociare, K, a acidului formic este de $1,76 \cdot 10^{-4}$, ceea ce arată că acest acid este mai tare ca acidul acetic ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

In afară de reacțiile specifice acizilor carboxilici, acidul formic are și proprietăți reducătoare, datorită grupării CHO. Este ușor deshidratat la CO de acidul sulfuric concentrat sau prin trecerea vaporilor peste oxid de titan sau toriu.

Industrial, acidul formic se obține prin tratarea formiatului de sodiu cu acidul sulfuric :



$$2\ HCOONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2HCOOH + Na_2SO_4 \qquad (III.68)$$

Acidul sulfuric concentrat, chiar la temperatura obișnuită, influențează însă descompunerea acidului formic în apă și bioxid de carbon, producînd pierderi substanțiale în produsul final. Intrebuințînd un acid sulfuric diluat, nu mai are loc reacția de descompunere a acidului formic, însă în acest caz se obține o soluție de acid formic cu o concentrație de numai 60-65 %, care este improprie pentru multe din domeniile de utilizare ale acestuia; iar prin distilare se poate obține un acid formic cu concentrația de cel mult 75 %. De aceea, în tehnică, metoda pentru obținerea acidului formic concentrat constă în dizolvarea formiatului de sodiu mai întîi în acid formic concentrat și apoi adăugarea treptată a cantității echivalente de acid sulfuric concentrat, cu un astfel de debit încît temperatura să nu depășească 80°C. Din amestecul de reacție, acidul formic este separat prin distilare, produsul obținut avînd o concentrație de 90-94 %. Totodată se obține ca produs secundar, sulfat de sodiu anhidru cu o puritate de 97-98 %.

III.4.2.4.4. <u>Obținerea acidului oxalic.</u>

Acidul oxalic este o substanță care cristalizează cu două molecule de apă, dihidratul ($C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$) fiind forma obișnuită de comercializare; are densitatea la 20°C egală cu 1,653

şi indicele de refracţie 1,475.

Forma hidratată de acid oxalic pierde uşor apa prin încălzire şi în condiţii speciale poate fi transformat la forma anhidră; dacă se încălzeşte repede pierde apa şi se topeşte la 201,5°C, însă în mod obişnuit sublimează la 150°C. Acidul oxalic anhidru este instabil şi la temperaturi ridicate se descompune în acid formic, oxid şi bioxid de carbon, apă. Descompunerea tuturor formelor de acid, inclusiv soluţiile apoase, poate fi accelerată prin adăugare de acid sulfuric.

Solubilitatea sa în apă creşte cu temperatura; pentru temperaturi de la 0 la 60°C, solubilitatea poate fi calculată cu relaţia :

$$S = 3,42 + 0,168\ t + 0,0048\ t^2$$

iar pentru 50-90°C, cu expresia :

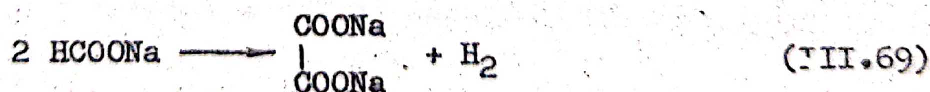
$$S = 0,333\ t + 0,003\ t^2$$

In general, acidul oxalic hidratat este foarte solubil în solvenţi polari cu care apa este compatibilă, însă puţin solubil în alte categorii de solvenţi. Caracteristicile acidului oxalic anhidru sînt în unele cazuri diferite de a celui hidratat, spre exemplu, eterul etilic absolut dizolvă 23,6 g acid oxalic anhidru şi numai 1,47 g acid oxalic hidratat la 100 g soluţie.

Constantele de disociar a acidului oxalic sînt: $K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$ şi $K_2 = 6 \cdot 10^{-5}$. Soluţiile de acid în apă sînt în general mai puţin corozive decît acelea ale acizilor minerali.

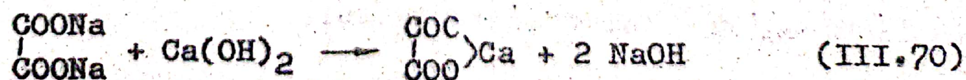
Acidul oxalic este o otravă, luat intern 2 g poate produce moartea; sărurile neutre, solubile, sînt mai toxice decît acidul.

Acidul oxalic se obţine din formiatul de sodiu, care la încălzire rapidă, la 420°C, se descompune în oxalat şi hidrogen:

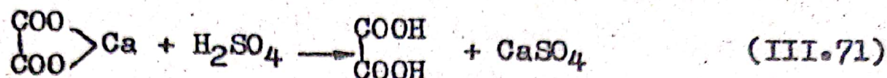

2 HCOONa ⟶ COONa–COONa + H_2 (III.69)

Descompunerea se poate realiza şi la circa 300°C dacă în formiatul de sodiu se adaugă cantităţi mici de hidroxid de sodiu.

Oxalatul de sodiu obţinut, este apoi dizolvat în apă şi tratat cu lapte de var, în cantitate strict echivalentă, pentru a se transforma în oxalat de calciu insolubil :


COONa–COONa + $Ca(OH)_2$ ⟶ (COO)₂Ca + 2 NaOH (III.70)

După filtrare oxalatul de calciu se tratează cu acid sulfuric obţinîndu-se astfel acidul oxalic în soluţie şi sulfatul de calciu sub formă de precipitat :



$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} > Ca + H_2SO_4 \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + CaSO_4 \qquad (III.71)$$

Soluţia de acid oxalic, după filtrare, se evaporă (75°C, 600 mm col Hg) pînă la o concentraţie de 35 % şi apoi se lasă să cristalizeze la temperatura camerei. După centrifugare şi recristalizare se obţine un acid oxalic tehnic, cu o puritate de 97-99 %, avînd 1,5 % umiditate şi 0,1-0,5 % reziduul la calcinare.

Acidul oxalic p.a. se obţine prin recristalizări repetate. La noi în ţară, acidul formic şi oxalic se obţin la Uzina "Carbosin" - Copşa Mică.

III.5. Acidul cianhidric.

Acidul cianhidric este un lichid incolor, foarte volatil, cu miros de migdale amare, miscibil în orice proporţie cu apa, alcoolul, eterul etilic. Principalele caracteristici fizico-chimice sînt prezentate în tab. III.17.

Tab. III.17. Proprietăţile fizico-chimice ale acidului cianhidric.

Temperatura de fierbere	25,4°C
Temperatura de topire	-13,2°C
Densitatea, ρ_4^{20}	0,688 g/cm³
Temperatura critică	183,5°C
Presiunea critică	55 at
Căldura de ardere	158,5 Kcal/mol
Constanta de disociere	$1,3 \cdot 10^{-9}$
Constanta dielectrică, la 0°C	158,1

In stare pură este stabil; impur, în soluţii apoase sau alcoolice se descompune autocatalitic şi exoterm putînd da naştere la explozii, din care cauză soluţiile de acid cianhidric se stabilizează cu acizi minerali (0,1-0,2 % în greutate faţă de HCN).

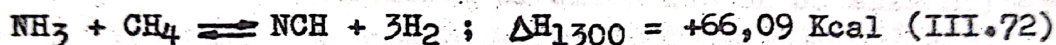
Este extrem de toxic, deci trebuiesc luate măsuri riguroase de protecţia muncii în secţiile de obţinere sau de prelucrare, precum şi la manipulare, depozitare şi transport - doza mortală fiind 0,1 g (moarte instantanee).

Scanned with OKEN Scanner

Cu toate că este o substanţă atît de toxică, acidul cianhidric se obţine în cantităţi apreciabile, întrucît în stare liberă sau sub formă de cianuri alcaline are multiple utilizări în practica industrială: la extragerea aurului şi argintului din minereuri, la prelucrarea metalelor prin cianurare, în galvanoplastie, în flotaţie, în medicină, ca insecticid, în obţinerea pigmenţilor, intermediari în industria chimică, la fabricarea maselor plastice (plexiglas), a fibrelor chimice (melana), a cauciucului (Buna N), a Complexonului III etc.

Pe plan mondial există numeroase metode de fabricare a acidului cianhidric, care se pot clasifica fie după sursa de azot (N_2, NH_3, $CaCN_2$, CH_3NH_2 etc) fie după sursa de carbon (C, CO, C_nH_{2n+2}).

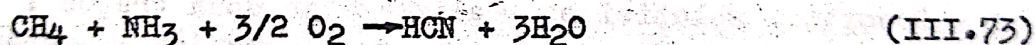
In cele ce urmează, ne vom referi numai la metoda din amoniac şi metan, care este utilizată şi la noi în ţară :



$$NH_3 + CH_4 \rightleftharpoons NCH + 3H_2 \; ; \quad \Delta H_{1300} = +66{,}09 \text{ Kcal} \qquad (III.72)$$

$$\Delta G_{1300} = -15{,}35 \text{ Kcal}$$

Deşi constanta de echilibru indică valori convenabile unei aplicaţii industriale la temperaturi cuprinse între 1000-1100°C, totuşi aplicarea metodei sub această formă implică mari greutăţi din punct de vedere tehnic şi nu este posibilă decît în cazul cînd energia electrică este ieftină. Dacă procesul este condus în prezanţa aerului (metodă care a fost studiată pentru prima oară de L.Andrusov) :



$$CH_4 + NH_3 + 3/2\, O_2 \rightarrow HCN + 3H_2O \qquad (III.73)$$

$$\Delta H^o_{1300} = -112{,}8 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^o_{1300} = -141{,}5 \text{ Kcal}$$

cantitatea mare de căldură degajată este suficientă pentru ca procedeul să decurgă autotermic.

Reacţiile secundare sînt oxidarea CH_4 la CO şi H_2O şi descompunerea termică a NH_3 şi CH_4, ambii componenţi fiind termodinamic nestabili la temperaturile folosite în practică.

Succesul procesului de formare a acidului cianhidric depinde de natura catalizatorului folosit şi de viteza de circulaţie a gazelor de reacţie. Cel mai adesea, se foloseşte un catalizator din sită de Pt sau Pt cu 10 % Rd (pentru a reduce pierderile de catalizator prin volatilizare); reacţia se conduce

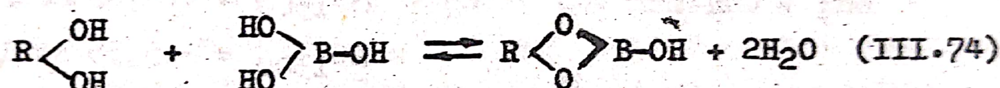
Scanned with OKEN Scanner

la temperaturi de 900-1000 C, utilizînd un amestec de reacţie format din 12-13 % CH_4, 11-12 % NH_3 şi circa 75 % aer, care circulă prin reactor cu o viteză de 0,8-1 m/s.

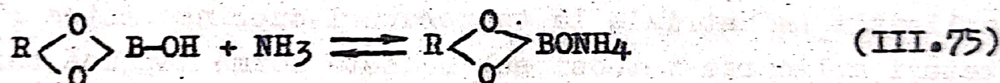
Un randament bun în acid cianhidric şi o durată lungă de utilizare a catalizatorului (aprox. 4000 ore) se realizează cînd metanul folosit conţine sub 2% omologi superiori iar amoniacul şi aerul sînt bine purificaţi. In aceste condiţii, circa 70% din CH_4 şi 60% din NH_3 conţinut în amestecul de reacţie este transformat în HCN.

Separarea acidului cianhidric şi recuperarea amoniacului din gazele de reacţie se poate realiza practic prin două variante :

a) <u>In varianta I-a</u>, separarea acidului cianhidric şi a amoniacului se realizează prin absorbţie într-o soluţie apoasă conţinînd un complex de polialcool şi acid boric. Polialcoolii reacţionează cu acidul boric în modul următor :



Amoniacul este reţinut de acest complex :



iar acidul cianhidric este absorbit de către apa soluţiei.

In practică, cea mai întrebuinţată este soluţia ce conţine 8,3 % pentaeritrită $[C(CH_2OH)_4]$ şi 2,5 % acid boric.

Desorbţia soluţiei se realizează în două trepte :

- In prima treaptă, la o temperatură de 88°C şi un vid de 254 mm col Hg se produce desorbţia acidului cianhidric.
- In treapta a doua, soluţia se încălzeşte la 132°C şi la presiuni de 1-1,75 at, pentru a pune în libertate amoniacul.

b) <u>In varianta a II-a</u>, care este utilizată şi la noi în ţară, amoniacul rezidual este separat din gaze prin spălare cu acid sulfuric, iar acidul cianhidric prin absorbţie în apă (fig. III.30).

Depozitarea acidului cianhidric se face în rezervoare prevăzute cu manta prin care circulă solă, pentru a se menţine o temperatură scăzută (circa 5°C) spre a evita vaporizarea acidului.

De asemenea, din timp în timp, se verifică dacă soluţia

este stabilă şi nu a început polimerizarea.

Soluţia de sulfat de amoniu, întrucît poate reţine 1-2 % acid cianhidric este tratată cu aer cald (5) iar acidul cianhi-

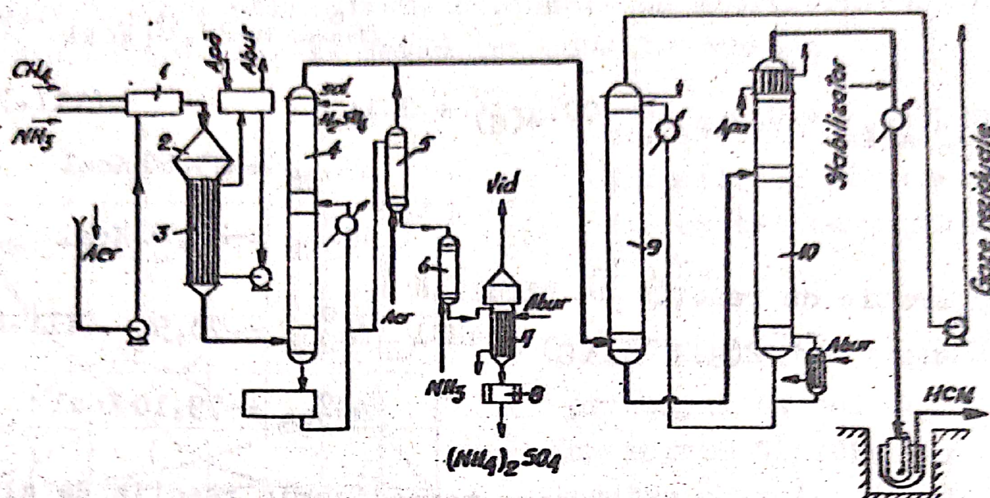


Fig. III.30 Schema de fabricare a acidului cianhidric.

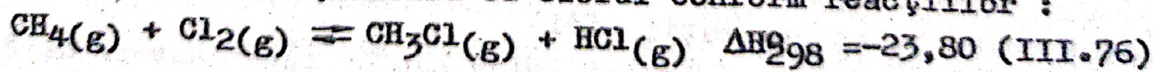
1-amestecător-dozator; 2-reactor; 3-recuperator de căldură; 4-turn de spălare cu acid sulfuric; 5-coloană de desorbţie; 6-coloană de neutralizare; 7-evaporator; 8-centrifugă; 9-coloană de absorbţie pentru HCN; 10-coloană de rectificare.

dric antrenat este absorbit cu apă; soluţia de sulfat este trecută la concentrare (7) şi centrifugare (8). Sulfatul de amoniu obţinut ca produs secundar, poate fi utilizat drept îngrăşămînt.

Principalele centre de obţinere a acidului cianhidric din ţara noastră sînt : Uzinele "N.Teclu"-Copşa Mică, Combinatul de fibre chimice-Săvineşti şi Combinatul petrochimic-Piteşti.

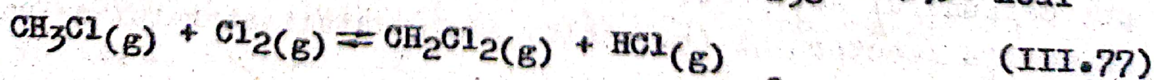
III.6. Derivaţi cloruraţi ai metanului.

Metanul reacţionează cu clorul conform reacţiilor :



$$CH_{4(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3Cl_{(g)} + HCl_{(g)} \quad \Delta H^o_{298} = -23{,}80 \quad (III.76)$$

$$\Delta G^o_{298} = -23{,}50 \text{ Kcal}$$

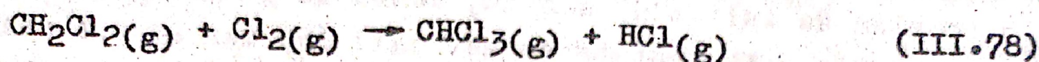


$$CH_3Cl_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons CH_2Cl_{2(g)} + HCl_{(g)} \quad (III.77)$$

$$\Delta H^o_{298} = -23{,}50 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^o_{298} = -22{,}86 \text{ Kcal}$$

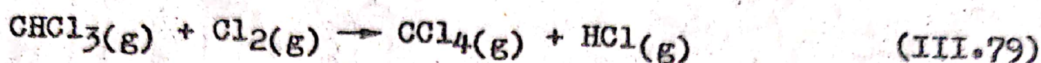
Scanned with OKEN Scanner



$$CH_2Cl_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow CHCl_{3(g)} + HCl_{(g)} \qquad (III.78)$$

$$\Delta H^o_{298} = -25,10 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^o_{298} = -22,10 \text{ Kcal}$$

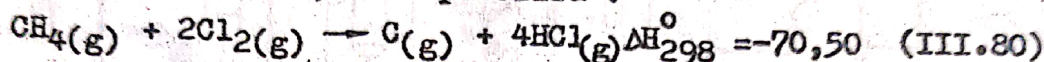


$$CHCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow CCl_{4(g)} + HCl_{(g)} \qquad (III.79)$$

$$\Delta H^o_{298} = -23,60 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^o_{298} = -22,10 \text{ Kcal}$$

în comparație cu reacția de piroliză :

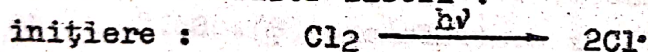


$$CH_{4(g)} + 2Cl_{2(g)} \rightarrow C_{(g)} + 4HCl_{(g)} \quad \Delta H^o_{298} = -70,50 \qquad (III.80)$$

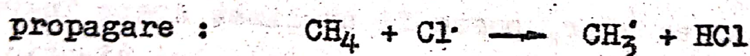
$$\Delta G^o_{298} = -79,10 \text{ Kcal}$$

Deci, din punct de vedere termodinamic reacția de clorurare a metanului este posibilă chiar la temperatură obișnuită; în realitate însă, un amestec de clor și metan nu reacționează la temperatura camerei, dacă este ținut la întuneric; energiile de activare pentru reacțiile (III.76-79) fiind 28.100, 17.200, 18.600 și 14.100 Kcal/mol. Reacția de clorurare poate fi inițiată fotochimic, catalitic sau termic.

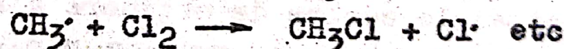
In cazul inițierii fotochimice sau cu ajutorul combinațiilor susceptibile de a forma radicali liberi (promotori), clorurarea metanului este o reacție de substituție înlănțuită prin intermediul radicalilor liberi :



inițiere : $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$

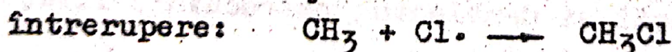


propagare : $CH_4 + Cl\cdot \rightarrow CH_3^{\cdot} + HCl$



$CH_3^{\cdot} + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$ etc

⋮



întrerupere: $CH_3 + Cl\cdot \rightarrow CH_3Cl$



$Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$ etc

Oxigenul este un inhibitor al reacției, pe care o împiedecă chiar în concentrații mici.

Mecanismul clorurării termice sau cu catalizatori de tipul cărbunelui activ este acela al catalizei eterogene, în care suprafața reactorului (peretele) sau a catalizatorului au un rol important.

Pe scară industrială cele mai frecvent aplicate sînt procedeele termice .

Scanned with OKEN Scanner

Toate reacţiile de clorurare sînt considerate a fi de ordinul II, cu viteze proporţionale cu concentraţia clorului şi a hidrocarburii. După cum se vede din fig. III.31, la clorurarea metanului au loc simultan toate cele patru reacţii indicate mai sus, raportul cantitativ dintre produsele de clorurare variind cu raportul dintre clor şi metan introdus în reacţie.

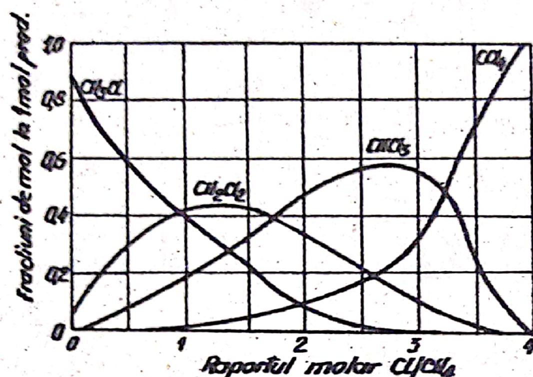


Fig.III.31 Variaţia compoziţiei produselor de reacţie cu raportul Cl_2/CH_4.

Dacă CH_3Cl este produsul principal se foloseşte un raport $Cl_2/CH_4 \approx 1/5$, pentru a minimaliza, pe cît posibil, polisubstituţia. Dacă CH_2Cl_2 este produsul principal, se foloseşte un raport Cl_2/CH_4 mai mare şi CH_2Cl_2 poate fi recirculată pînă la maxim 20 % din totalul produşilor; dacă se depăşeşte acest procent se formează o cantitate excesivă de carbon. CH_3Cl şi CCl_4 sînt produşi prin creşterea în continuare a raportului Cl_2/CH_4 (însă în aşa fel încît clorul să fie complet consumat sub condiţiile procesului) şi prin recircularea produselor obţinute. In plus, cantităţi apreciabile de CCl_4 pot fi, de asemenea, recirculate ca diluant în scopul de a regla temperatura de reacţie. In acord cu valorile menţionate mai sus pentru reacţiile de clorurare succesivă a metanului, căldura reacţiei globale :



$$CH_4 + 4\ Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + 4\ HCl$$

este de circa - 96 Kcal/mol; aceasta reprezintă o cantitate apreciabilă de căldură în unitatea de timp, datorită vitezelor mari ale procesului şi deci greu de eliminat. Pentru a se putea menţine temperatura optimă de clorurare (400-480°C) conducerea procesului şi construcţia reactorului (fig.III.32) au pus probleme deosebite pentru tehnică.

Un procedeu industrial de clorurare termică a metanului este arătat în fig. III.32.

Metanul (puritate 99,5 % şi lipsit de urme de etenă), clorul şi compuşii organici recirculaţi se introduc pe la partea

Scanned with OKEN Scanner

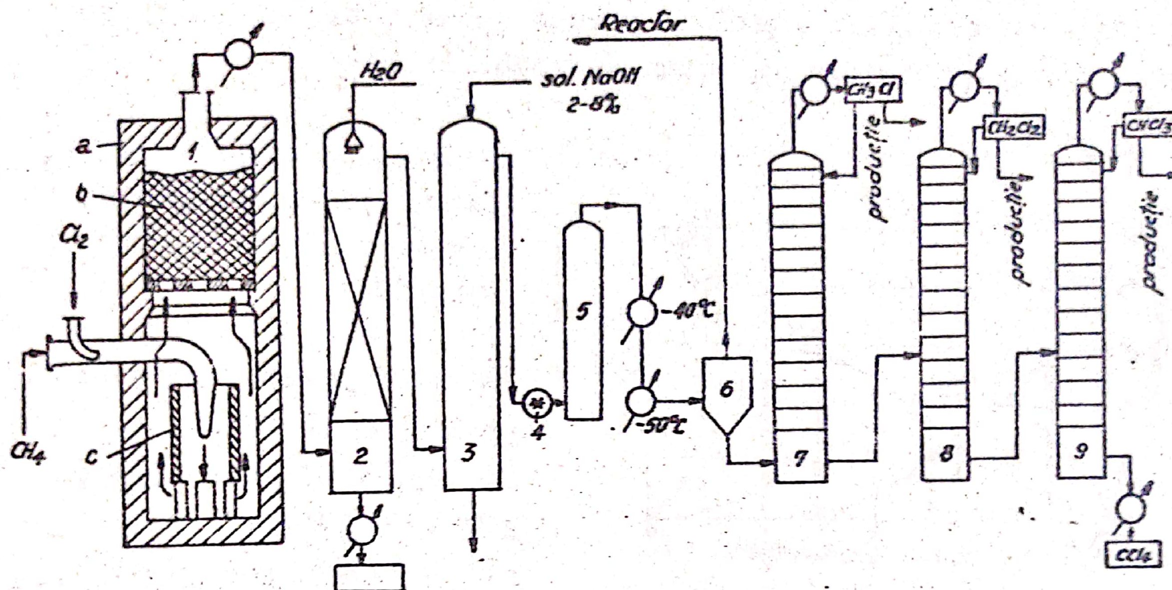


Fig. III.32 Schema instalației de clorurare a CH_4
1-reactor (a-căptușeală refractară; b-material de umplutură; c-cilindru interior de ceramică); 2-coloane de absorbție; 3-scruber; 4-suflantă; 5-instalație de uscare; 6-separator; 7,8,9-coloane de fracționare.

inferioară în reactorul cilindric; acesta este confecționat din oțel căptușit cu email antiacid și prevăzut la partea superioară cu umplutură de inele Raschig (confecționată din grezie antiacidă), pentru a asigura timpul de contact necesar. Produsele de reacție sînt introduse în turnurile de spălare (2), care de asemenea sînt confecționate din oțel căptușit cu email antiacid și umplute cu inele Raschig. Soluția de acid clorhidric rezultată, după o prealabilă neutralizare este de cele mai multe ori evacuată la canal. Amestecul de reacție, după neutralizare cu soluții diluate de sodă (3) este comprimat pînă la 1,3 at cu ajutorul suflantei (4) și trecut în instalația de răcire; derivații clorurați ai metanului condensează total la -50°C, iar metanul nereacționat, din separatorul (6), este reîntors în circuit. Separarea amestecului de derivați clorurați se realizează prin distilarea succesivă a condensului, într-o instalație formată din trei coloane de rectificare (7,8,9).

In prezent, clorurarea directă a metanului prezintă procedeul cel mai general de obținere a derivaților clorurați. Procedeul prezintă însă următoarele dezavantaje :

- circa jumătate din clorul consumat se pierde ca subprodus (HCL);

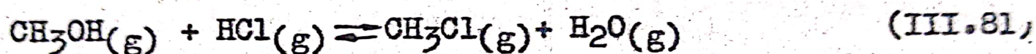
- prețul metanului variază considerabil de la țară la țară, depinzînd de accesibilitatea gazelor naturale.

In cazul cînd metanul este scump, este necesară valorificarea acidului clorhidric format, prin reacții de hidroclorurare sau oxiclorurare.

In practica industrială, există totuși și alte procedee pentru fabricarea derivaților clorurați ai metanului; unele dintre acestea vor fi discutate în continuare odată cu domeniile de utilizare ale derivaților obținuți.

<u>Clorura de metil.</u>

Este obținută, de asemenea, prin reacția metanolului cu acid clorhidric :



$$CH_3OH_{(g)} + HCl_{(g)} \rightleftharpoons CH_3Cl_{(g)} + H_2O_{(g)} \qquad (III.81)$$

$$\Delta H^o_{298} = -7,20 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^o_{298} = -7,20 \text{ Kcal}$$

Reacția poate fi condusă fie în fază de vapori, la 350-450°C în prezență de gel de aluminiu sau oxid de zinc (drept catalizator), fie în fază lichidă la 100-150°C, în prezență de clorură de zinc. Randamentul este sub 95%. Principalul avantaj al procesului este acela că permite folosirea acidului clorhidric, care se obține ca produs secundar în diverse procese de clorurare; principalul dezavantaj este prețul de cost mai ridicat al metanolului decît al metanului. In prezent, numai o mică parte din producția mondială de clorură de metil se obține după această metodă.

Clorura de metil se prezintă sub forma unui gaz incolor, cu miros caracteristic (slab dulceag); constantele fizico-chimice sînt prezentate în tab. III.18.

Principala folosire a clorurii de metil este ca agent de metilare în sinteza organică și la prepararea clor-metilsilanilor [$(CH_3)_2SiCl_2$, CH_3SiCl_3 și $(CH_2)_3SiCl$] care sînt produși intermediari importanți în obținerea siliconilor. Se mai utilizează ca agent frigorigen (deși, în mare, aceasta a fost înlocuită cu freon), ca anestezic local, ca dizolvant în polimerizări la temperaturi scăzute și la obținerea de aerosoli folosiți în agricultură.

Scanned with OKEN Scanner

Tab. III.18 Caracteristicile fizico-chimice ale derivaților clorurați ai metanului.

Nr. crt.	Caracteristica:	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
1.	Greutatea moleculară	50,49	84,94	119,39	153,84
2.	Temperatura de topire, în°C	-97,7	-96,7	-63,5	-22,9
3.	Temperatura de fierbere, în°C	-23,7	40,1	61,2	76,7
4.	Căldura de evaporare, în Kcal/Kg	102	78,72	60,64	46,12
5.	Căldura specifică, în Kcal/Kg.°C				
	- lichid (la 20°C)	0,3864	0,2764	0,2332	0,2028
	- vapori (la p.f.)	0,1870	0,1578	0,1451	0,1440
6.	Temperatura critică, în°C	143,1	235,0	262,5	283,1
7.	Presiunea critică, în Kgf/Cm²	68,1	62,9	55,6	46,5
8.	Greutatea specifică				
	-lichid (la 20°C), în Kg/l	0,921	1,325	1,488	1,592
	-vapori (la p.f.), în Kg/m³	2,558	3,405	4,372	5,508
9.	Solubilitatea în apă la 25°C, în g/Kg	4,02	16,7	9,3	1,16
10.	Solubilitarea apei la 25°C, în g/Kg	0,725	1,656	0,565	0,08
11.	Indicele de refracție, n_D^{20}	-	1,4244	1,455	1,460

Clorura de metilen.

Pe plan mondial, cantități mici de CH_2Cl_2 se fabrică și prin clorurarea CH_3Cl, care după cum am văzut se poate obține din metanol, însă cea mai mare cantitate se obține direct prin clorurarea metanului.

Se prezintă sub forma unui lichid incolor, cu miros caracteristic (tab.III.18), neinflamabil, care este utilizat în special ca solvent în industria de lacuri și vopsele, ca sol-

vent de extracţie (fiind un bun dizolvant pentru grăsimi, răşini naturale şi sintetice, alcaloizi etc), ca solvent în tehnologia fibrelor de triacetat de celuloză şi în unele metode de curăţire a metalelor.

Cloroformul.

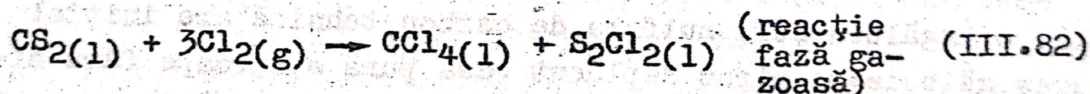
O cantitate mică de cloroform se mai obţine şi prin reacţia acetonei cu hipocloritul de calciu. Totuşi acest proces este foarte scump în ceea ce priveşte materia primă, de aceea a fost înlocuit treptat cu procedeul prin clorurarea metanului.

Cloroformul este un lichid neutru, cu miros dulceag; nu arde, dar în flacără formează cantităţi apreciabile de fosgen. De asemenea, sub acţiunea luminii şi umezelii se poate oxida dînd acid clorhidric, apă şi fosgen; autooxidarea este împiedecată prin adăugare de stabilizatori (alcool etilic absolut). Cu apa, alcoolul metilic, acidul formic, acetona etc formează amestecuri azeotrope (v. partea I-a, anexa 13). Principalele caracteristici fizico-chimice sînt prezentate în tab. III.18.

Cloroformul este utilizat în medicină ca anestezic şi în industria chimică: solvent selectiv (este un bun dizolvant pentru grăsimi, răşini, sulf etc) intermediar în obţinerea derivaţilor floruraţi(diflor-clor metanul şi tetraflor etilena), la fabricarea penicilinei şi a altor antibiotice etc.

Tetraclorura de carbon.

Cantităţi importante de tetraclorură de carbon, se obţin prin clorurarea sulfurii de carbon, conform reacţiei :



$$CS_{2(l)} + 3Cl_{2(g)} \longrightarrow CCl_{4(l)} + S_2Cl_{2(l)} \quad \text{(reacţie fază gazoasă)} \qquad \text{(III.82)}$$

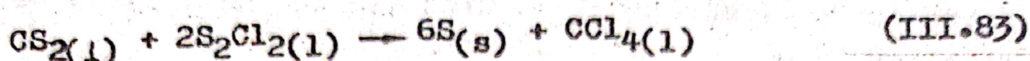
$$\Delta H^o_{298} = -68,20 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^o_{298} = -45,18 \text{ Kcal}$$

Reacţia este puternic exotermă; se conduce la temperatura camerei în fază lichidă, folosind un reactor prevăzut cu răcire. Clorul gazos este barbotat prin soluţia de CS_2 în CCl_4, în prezenţă de fier fin divizat drept catalizator.

Din produsele de reacţie tetraclorura de carbon este separată prin distilare, neutralizată, uscată şi supusă purificării prin rectificare.

Reziduul rămas de la distilare, conţine circa 8% S_2Cl_2 care este supusă tratării cu o nouă cantitate de CS_2 , în concordanţă cu reacţia :



$$CS_{2(l)} + 2S_2Cl_{2(l)} \longrightarrow 6S_{(s)} + CCl_{4(l)} \qquad (III.83)$$

$$\Delta H^{o}_{298} = -25,5 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^{o}_{298} = -2,19 \text{ Kcal}$$

Reacţia este condusă în fază lichidă la circa 70-85°C ; produsul este separat prin distilare, iar sulful rezultat, ca subprodus poate fi recirculat la obţinerea sulfurii de carbon.

Tetraclorura de carbon este un lichid incolor, cu miros specific eteric (deosebit de al cloroformului), este neinflamabilă şi stabilă la temperatura camerei chiar în prezenţa aerului şi a luminii. Formează amestecuri azeotrope au apa, alcoolul metilic, alcoolul etilic, acetona etc.

Principalele proprietăţi sînt prezentate în tab. III.18.

III.7 Sulfura de carbon.

Este un lichid incolor, mobil, foarte volatil, extrem de inflamabil (se aprinde chiar cînd vine în contact cu obiecte calde, de exemplu o conductă prin care trece abur supraîncălzit); are: $d_4^{20} = 1,263$, $n_D^{20} = 1,6376$, p.t.= -111,6°C şi p.f.= 46,25°C, temperatura critică 273°C, temperatura de autoaprindere 100°C.

Este sensibilă la lumina difuză a soarelui care în cîteva zile o îngălbeneşte; sulfura de carbon tehnică are iniţial culoarea gălbuie şi miros neplăcut (cea pură e aproape fără miros). Arde cu flacără albastră; vaporii săi în amestec cu aerul sau oxigenul pot forma un amestec exploziv - limitele de explozie sînt foarte largi: 1-50 p CS_2 pentru 100 p. aer

Este uşor solubilă în alcool absolut, eter, benzen, tetraclorură de carbon, cloroform, uleiuri; este greu solubilă în apă, însă la temperaturi joase poate forma cu apa un hidrat solid.

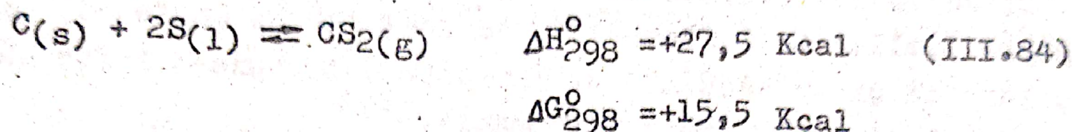
Principala utilizare a sulfurii de carbon (circa 80% din producţia mondială) este la obţinerea celulozei regenerate (fibra viscoză şi celofan).

Se utilizează de asemenea, la fabricarea tetraclorurii de carbon (circa 15 % din producţia mondială), ca insecticid în agricultură, ca solvent în extracţia uleiurilor, a grăsimilor, răşinilor sau ca dizolvant pentru sulf, iod, fosfor, cauciuc; ca intermediar la prepararea unor acceleratori de vulca-

Scanned with OKEN Scanner

nizare sau ca atare în vulcanizarea cauciucului la rece, ca agent de flotație, la obținerea de coloranți, produse farmaceutice, pesticide etc. In stare anhidră, ne reacționînd cu halogenii, face posibilă utilizarea ei ca dizolvant în unele reacții de bromurare sau clorurare.

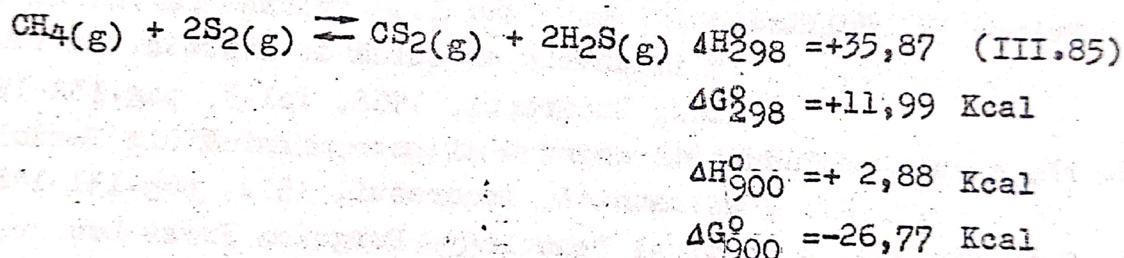
Metoda clasică de fabricare a sulfurii de carbon este prin interacțiunea directă a sulfului cu carbonul (cocs), la 900°C, conform reacției :



$$C_{(s)} + 2S_{(l)} \rightleftharpoons CS_{2(g)} \qquad \Delta H^{o}_{298} = +27,5 \text{ Kcal} \qquad (III.84)$$
$$\Delta G^{o}_{298} = +15,5 \text{ Kcal}$$

După tipul de reactor folosit se cunosc două procedee de fabricație : procedeul cu retortă și procedeul electrotermic (cuptor cu arc).

In prezent însă, cele mai multe fabrici de sulfură de carbon folosesc metanul ca sursă de carbon; reacția este :



$$CH_{4(g)} + 2S_{2(g)} \rightleftharpoons CS_{2(g)} + 2H_2S_{(g)} \qquad \Delta H^{o}_{298} = +35,87 \qquad (III.85)$$
$$\Delta G^{o}_{298} = +11,99 \text{ Kcal}$$
$$\Delta H^{o}_{900} = +\ 2,88 \text{ Kcal}$$
$$\Delta G^{o}_{900} = -26,77 \text{ Kcal}$$

După cum se știe, actualmente se consideră că în stare de vapori există un echilibru între moleculele de S_2, S_6 și S_8. Totuși, valorile cinetice arată că reacția poate fi corelată în raport cu o reacție de ordinul doi între CH_4 și S_2 (sulf diatomic). Energiile de activare au fost apreciate la 34,400 și 38,300 Kcal/mol. La temperaturile folosite în practică echilibrul este complet deplasat spre dreapta.

Procesul constă din următoarele: vaporii de sulf (se folosește un exces de circa 5-10%) în amestec cu metanul (puritatea peste 99%), după ce au fost preîncălziți la circa 600-700°C, sînt introduși într-un reactor special, confecționat din oțel cu un conținut ridicat de crom, în care se află catalizatorul (aluminosilicat sintetic activat). Produsele de reacție sînt răcite, iar sulful netransformat este recuperat prin spălare cu sulf lichid. Din gaze sulfura de carbon este separată prin absorbție-desorbție, folosind drept solvent selectiv ulei mineral, iar produsul brut este purificat prin rectificare.

Scanned with OKEN Scanner

Gazul separat din secţia de absorbţie, întrucît conţine peste 90% H S, este convertit la sulf elementar prin oxidare controlată, folosind bauxită drept catalizator.

Randamentul în sulfură de carbon este de 85-90% bazat pe CH_4 şi 91-92% bazat pe sulf.

Stocarea sulfurii de carbon se face în vase de sticlă, de fier, de aluminiu, porţelan, teflon. Sulfura de carbon fiind mai densă decît apa şi greu solubilă în aceasta, uneori se stochează şi se transportă sub un strat de apă.

Fiind toxică (acţionează asupra sistemului nervos central şi asupra pielii) şi inflamabilă, în secţiile de obţinere, la manipulare ca şi în secţiile de prelucrare trebuiesc luate măsuri speciale privind protecţia muncii.

BIBLIOGRAFIE

1. Drimuş I., Spiliadis A., Stoica R. - Procese fundamentale în industria organică de sinteză. Ed.tehnică, Bucureşti, 1962.
2. Drimuş I., Spiliadis A., Mateescu M. - Procese fundamentale în industria organică de sinteză. Ed.tehnică, Bucureşti, 1968, vol.3, pag.132-171.
3. Florescu M. - Industria chimică şi petrochimică din România. Ed.tehnică, Bucureşti, 1972, pag.131-148.
4. Henglein F.A. - Chemical Tehnology. Pergamon Press-London, 1969, pag.426-433, 580-582, 600-603.
5. Kirk E.R., Othmer F.D. - Encyclopedia of chemical Tehnology, The interscience encyclopedie, New-York, 1956, vol.1, ed.IV-a, pag.101-122; 1954,vol.3, pag.34-68; 1951, vol.6, pag. 857-882; 1952, vol.9, pag.31-60,661-674.
6. Iovu M. - Industrii chimice. Ed.did. şi pedagogică, Bucureşti, 1972, pag.315-333.
7. Moukhlenov P.I., Kouznetov A.D., ş.a. - Technologie chimique générale, Edit. Ecole sipérieur, Moscou, 1969.
8. Neniţescu D.C. - Chimie organică, Ed.did. şi pedagogică, Bucureşti, 1973, vol.L.
9. Nicolescu I., Ababi V., Kulcsar C. - Tehnologie chimică generală, Ed.tehnică, Bucureşti, 1960.

10. Popa A., Corlăţeanu E. - Tehnologie chimică generală, partea I-a, Centrul de multiplicare, Univ.Iaşi, 1972.

11. Săndulescu Gh., Rîscă M. - Introducere în tehnologia produselor petrochimice, Ed.tehnică, Bucureşti, 1958.

12. Scondac I., Boreş M. - Tehnologia proceselor chimice. Ind.petrolieră şi petrochimică, Reprografia Univ. din Craieva, 1973.

13. Shreve N.R. - Chemical Engineering Series. Mc. Graw-Hill, Boock-company, Third Edition, London, 1967, pag. 84-88, 100-105, 116-119, 124-130, 798-800.

14. Stephenson M.R. - Introduction to the chemical Process Industries, Reinhold Publishing Corpora.ion, New-York, 1966, pag.270-320.

15. Sandru I. - România, geografia economică, Ed.did.şi pedagogică, Bucureşti, 1975,pag. 99-101.

16. Vintu V. - Elemente de tehnologie chimică organică, Ed.tehnică, Bucureşti, 1954, pag.19-44, 177-190.

17. Vintu V. - Tehnologie petrochimică, Ed.did. şi pedagogică, Bucureşti 1964, pag.105-143, 156-161, 294-297.

18. Volfkovici I.S., Rogovin A.Z., Rudenko P.I., Smanenkov V.I.- Obşcia himiceskaia tehnologhia. Goshimisdat Moskva, 1959, tom.II, pag.330-368, 433-443, 1959, pag. 433-443.

19. Winnacker K., Weingaertner E. - Tehnologie chimică organică, Ed.tehnică, Bucureşti, 1958, vol.I, pag. 514-573, 1958, vol.2, pag.367-495.

20. x x x Directivele Congresului al XI-lea al P.C.R., Ed.politică, Bucureşti, 1974, pag.16.

21. x x x Anuarul statistic R.S.R.- Direcţia centrală de statistică, Bucureşti, 1973, vol.1.

22. x x x Lexiconul tehnic român, Ed.tehnică, Bucureşti, 1957, vol.1, pag. 47-52.

23. x x x Manualul inginerului chimist, Ed.tehnică, Bucureşti, 1958, vol.VI, pag.1017-1246.

24. x x x Revista de chimie, 20, 1969, pag.122-139, 295, 455, 456, 521, 711, 774.

25. x x x Revista de chimie, 21, 1970, pag.120, 187,287.

26. x x x Revista de chimie, 22, 1971, pag. 55, 57, 161, 315, 571, 744.

27. x x x Revista de chimie, 24, 1973, pag.225, 485, 603, 785, 789, 857.

28. x x x Revista de chimie, 25, 1974, pag.78, 166.

29. x x x Revista de chimie, 26, 1975, pag.173, 629, 1045.

30. x x x Revista de chimie, 27, 1976, pag.177.

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul III. CHIMIZAREA GAZULUI METAN.

Scanned with OKEN Scanner